

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM

A $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekula kísérleti rezgési-forgási
színképeinek analízise hálózatelméleti és
kvantumkémiai módszerekkel

TDK dolgozat

Szerző:

Ecseri Gábor András
Kémia BSc 3. évfolyam

Témavezető:

Dr. Császár Attila Géza
egyetemi tanár, ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Kémiai
Intézet és MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport

A dolgozat lezárása: 2023. január 11.

Köszönetnyilvánítás

Hálásan köszönöm témavezetőmnek, Dr. Császár Attilának, hogy csatlakozhattam a kutatócsoportjához. Köszönöm odafigyelő támogatását, körültekintő magyarázatait, valamint a kérdéseimre adott alapos válaszait.

Hálával tartozom Simkó Irénnek a sok segítségért, ami lehetővé tette számomra a GENIUSH programrendszer használatát és a szükséges háttérismeretek elsajátítását. Dr. Furtenbacher Tibornak köszönöm a MARVEL program megismerésében és használatában nyújtott segítségét.

Köszönöm Luciano Fusina, Gianfranco Di Lonardo és Jean Vander Auwera professzoroknak, hogy a kutatócsoport rendelkezésére bocsátották értékes mérési adataikat.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. A kísérleti spektroszkópai adatok összegyűjtése és vizsgálata	3
3. Spektroszkópai hálózatok és a MARVEL eljárás	6
3.1. Spektroszkópai hálózatok	6
3.2. A MARVEL eljárás	7
4. Variációs alapú magmozgás számítások	8
4.1. GENIUSH	8
4.2. GENIUSH számítási részletek	10
4.2.1. Koordinátarendszer és báziskészlet	10
4.2.2. A használt PES és a tömegek	11
4.3. Rezgési ($J = 0$) eredmények	11
4.4. Rezgési-forgási eredmények	13
5. A kísérleti eredmények konzisztenciája a két izotopológra	15
5.1. Rezgési energiák	15
5.2. MARVEL–MARVEL	16
5.3. MARVEL–merev rotátor modell	20
5.4. MARVEL–EH	26
5.5. Arányképzés	29
6. Összefoglalás	33
Irodalomjegyzék	35

1. fejezet

Bevezetés

Kevés tudományterület járult hozzá meghatározóbb módon az utóbbi két évszázad tudományos-technikai forradalmához, mint az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásait vizsgáló spektroszkópia. Az atom- és molekulaszpektroszkópai adatok kiemelkedő fontossága az alap és az alkalmazott tudományok területén azt eredményezte, hogy a kutatók számos spektroszkópai adatbankot hoztak létre és körük információs rendszereket építettek. Az egyik legfontosabb spektroszkópai adatbázis a HITRAN (*high-resolution transmission molecular absorption database*) [1], mely rengeteg spektroszkópai paramétert tartalmaz összesen 55 molekula számos izotopológiára. A HITRAN spektroszkópai adatbázis a bolygók és az exobolygók légköre, valamint a légkör szimulációs modellek kutatása szempontjából fontos molekulákat tartalmaz. Ezen a listán az előkelő 21. helyen szerepel az általam vizsgált HOCl molekula (hipoklórossav), melynek két izotopológiája, a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ és a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ kapcsán áll rendelkezésre számos spektroszkópai adat és jellemző.

Fontos általános kíváncsiság, hogy a spektroszkópai adatbázisokban a lehető legnagyobb mennyiségben szerepeljenek validált kísérleti adatok, továbbá az, hogy a kísérleti bizonytalanságok a lehető legjobb becslés mellett álljanak rendelkezésre. Témavezetőm és Furtenbacher Tibor részben ennek a feladatnak a megoldására fejlesztették ki a spektroszkópai hálózatok (SN, spectroscopic networks) [2] elméletét és az ezen az elven alapuló MARVEL algoritmust és számítógépes programot [3–5].

A hipoklórossav spektroszkópai jellemzőit már részletesen vizsgálták, számos kísérleti [6–23] és elméleti tanulmány [24–28] foglalkozik a molekula rezgési-forgási kvantumállapotaival és színekeivel. Több indok is felsorolható, hogy miért érdekli már hosszabb ideje a tudományos közösséget ennyire a HOCl molekula nagyfelbontású spektroszkópiája [28]. Ezek közül talán a legfontosabb, hogy a hipoklórossav a légkörben fontos átmeneti tárolója a klór atomnak és az OH gyöknek. Emellett a HOCl fontos résztvevője az ózon bontásáért felelős katalitikus körfolyamatnak. Mivel a légköri HOCl az UV sugárzás hatására hajlamos elbomlani, ezért szükséges

az UV színekép ismerete is [29]. Elméleti szempontból a molekula további érdekessége, hogy az kiválóan alkalmasnak bizonyult a kvázi-kötött állapotok (a disszociációs energiánál nagyobb energiájú rezgési-forgási állapotok) [30] vizsgálatára, valamint az unimolekuláris disszociációs reakciók tanulmányozására.

A $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ molekulára vonatkozóan kutatócsoportunk 2022-ben közölte a kísérleti spektroszkópiai eredmények MARVEL alapú analízisét [28]. Ebben a közleményben 21 464 rezgési-forgási átmenet segítségével 6277 empirikus rezgési-forgási energiaszintet sikerült meghatározni.

Az én konkrét kutatási feladatom a MARVEL analízis elvégzése volt a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulára. A feladat fontos részét képezte az empirikus energiaszintek validációja, egyben a két izotopológ empirikus energiaszintjei konzisztenciájának vizsgálata. A kitűzött célnak megfelelően elméleti (kvantumkéimiai) számításokat végeztem mindkét izotopológra, hogy a számított rezgési-forgási energiaszintek segítségemre lehessenek a validáció elvégzése során. Amint ez a dolgozat is tükrözi, feladataimat sikeresen elvégeztem és most már rendelkezésünkre áll mindkét, a HITRAN adatbázisban előforduló HOCl izotopológ kísérleti színeképeinek teljes analízise. A TDK dolgozat felépítése során azt az elvet követtem, hogy először leírom a kutatási feladataim elvégzéséhez szükséges elméleti ismereteket, majd ezek után tárgyalom a kutatási eredményeket. Dolgozatom összefoglalóval zárul.

Jövőbeni kutatási célom, hogy minél szélesebb tartományban kiszámítsam a két HOCl izotopológ rezgési-forgási színeképét, azaz ún. vonallistákat készítssek a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ és a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulákra. Ennek első lépése a kísérletileg észlelhető átmenetekben részt vevő kvantumállapotok rezgési-forgási hullámfüggvényeinek meghatározása, mely jelen munka keretében nagyjából már meg is valósult. Minthogy a számított rezgési-forgási energiaszintek pontossága lényegesen alacsonyabb, mint a kísérletieké, ezért egy vonallista összeállítása kapcsán fontos a számított energiaszinteknek kísérletiekre történő kicserélése, lehetőleg minél több esetben. A $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulára vonatkozó empirikus rezgési-forgási energiaszintek meghatározása, mely TDK munkám egyik fontos részfeladata volt, ehhez is megteremti a lehetőséget. A vonallisták előállításának további feltétele egy intenzitás számító program használata, illetve minthogy ez a kutatócsoportban nem áll rendelkezésre az általunk alkalmazott magmozgás számító programcsomag részeként, annak kifejlesztése. Ebben a munkában is értem el fontos részeredményeket, de ezekre jelen dolgozatban nem térek ki.

2. fejezet

A kísérleti spektroszkópai adatok összegyűjtése és vizsgálata

TDK munkám egyik első lépéseként meg kellett ismerkednem a nagyfelbontású molekulaszínképek elemzése kapcsán alkalmazott spektroszkópai elvekkel és jelölésekkel [31–33], hogy értelmezni tudjam az irodalmi adatokat. Ez praktikusán a rezgési koordináták megválasztását, a rezgések és a forgások jellemzésére használatos technikák és kvantumszámok, valamint az effektív Hamilton-operátor technika részleteinek megismerését jelentette.

A rezgési állapotok kvalitatív jellemzését három kvantumszám segítségével szokás megvalósítani háromatomos molekulák esetében, mint amilyen a HOCl. Ezek a v_1 , v_2 és a v_3 rezgési kvantumszámok rendre a molekula OH nyújtási, HOCl hajlítási és OCl nyújtási normálrezgéseinek felelnek meg [31]. A forgási állapotok címkézésére az asszimetrikus merev pörgettyű kvantumszámait használhatjuk, melyek a J , a K_a és a K_c [32]. Így tehát a HOCl molekula egy rezgési-forgási állapotát összesen hat kvantumszámmal jellemezzük: $(v_1 v_2 v_3) [J K_a K_c]$.

TDK munkám során a következő feladatot a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekula összes, az irodalomban elérhető mért és asszignált átmeneteinek összegyűjtése jelentette. A feladat elvégzésében nagy segítségemre volt, hogy egy hasonló jellegű feladatot a csoportban már korábban elvégeztek [28] a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológra.

Az irodalmi források gyűjtése és átolvasása során először az derült ki, hogy egyetlen forrás kivételével minden esetben közöltek a szerzők átmeneteket a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ molekula mellett a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulára is. Így elsősorban olyan spektroszkópai közleményeket kerestem, melyekben csak a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ izotopológra közölnek átmeneteket, de a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológra nem. Ilyen cikket nem találtam. Azonban a folyamat során fény derült arra, hogy egy 1969-es közlemény [8] tartalmaz egy-egy pontos átmenetet mindkét izotopológra. Így ezzel a forrással bővült a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológ mért rezgési-forgási átmeneteinek listája is.

Továbbá fény derült arra is, hogy a 00AuKlFlPa [22] forrás esetében a szerzők nem a kísérletileg mért átmeneteket közölték, hanem egy effektív Hamilton-operátor segítségével számoltak. Nagyfelbontású molekulaszínképek MARVEL analízise esetében általában megfogalmazódik az a követelmény, hogy csak mért átmeneteket használjunk fel. A 00AuKlFlPa [22] forrás jelentős számú átmenetet tartalmaz; hogy ezeket ne veszítsük el teljesen az analízisből, felvettük a kapcsolatot a cikk első szerzőjével, Jean Vander Auwera-val. Ő rendelkezésünkre bocsátotta a ténylegesen mért átmeneteket. Az új információnak megfelelően módosult az átmenetlista a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológira is.

A bologna-i egyetem két kutatója, Luciano Fusina és Gianfranco Di Lonardo, néhány szerzőtársukkal közösen, a 90-es években több közleményt is megjelentettek [16, 18, 34] a HOCl molekula spektroszkópiájával kapcsolatos mérési eredményeikről. Még manapság is igaz, hogy ők ketten határozták meg a HOCl-re a legtöbb rezgési-forgási átmenetet. Azonban a korabeli szokásnak megfelelően cikkeikben nem közölték le a megmért átmenetek listáját. Kutatócsoportunk már korábban felvette velük a kapcsolatot és ők elküldték azokat a mérési eredményeket is, amiket korábban még nem publikáltak. Sőt bizonyos nyers adataikat újra feldolgozták, részben a MARVEL analízis során észleltekre reagálva. Az általam a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ -re végzett MARVEL analízis gerincét az ő adataik képezik. Az így kialakult forráslista egyes jellemzői találhatóak meg a 2.1 táblázatban.

A MARVEL eljárás során kiderült, hogy a 79WeSaLa [9] forrás átmenteiből 6 nem konzisztens

2.1. TÁBLÁZAT. Kísérleti spektroszkópiai adatokat tartalmazó források a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ izotopológira vonatkozóan. Minden forrásra feltüntettem az átmenetek energiatartományát, az elérhető (E) és a validált (V) átmenetek számát, valamint az átlagos bizonytalanságot (AU) és a maximális bizonytalanságot (MU).

Forrás azonosító	Tartomány / cm^{-1}	E/V	AU / cm^{-1}	MU / cm^{-1}
84SiAnDaGe [11]	0,349 15 – 19,656 38	49/49	$2,698 \times 10^{-6}$	$8,340 \times 10^{-6}$
69LiLiMi [8]	0,978 12 – 0,978 12	1/1	$1,670 \times 10^{-6}$	$1,670 \times 10^{-6}$
98FlBiWaOr [21]	1,432 70 – 377,741 60	3191/3191	$2,000 \times 10^{-4}$	$2,000 \times 10^{-4}$
71MiScCa [35]	1,943 46 – 1,968 65	2/2	$1,670 \times 10^{-6}$	$1,670 \times 10^{-6}$
90CaLoFuTr [34]	30,305 81 – 208,974 03	792/792	$2,669 \times 10^{-4}$	$2,000 \times 10^{-3}$
95BeNaFuMo [18]	60,407 61 – 178,134 51	34/34	$2,661 \times 10^{-6}$	$1,000 \times 10^{-5}$
86LaOl [14]	685,058 30 – 1278,641 40	366/366	$9,135 \times 10^{-4}$	$4,847 \times 10^{-3}$
00AuKlFlPa [22]	1202,280 80 – 1270,756 60	181/181	$1,428 \times 10^{-4}$	$5,303 \times 10^{-4}$
80SaOl [10]	1203,356 80 – 1271,954 50	88/88	$2,445 \times 10^{-3}$	$7,157 \times 10^{-3}$
96CaLoFu [20]	2290,876 48 – 2699,068 19	1387/1387	$5,054 \times 10^{-3}$	$1,000 \times 10^{-2}$
79WeSaLa [9]	3261,617 20 – 3871,972 50	402/396	$2,577 \times 10^{-3}$	$1,160 \times 10^{-2}$
94AzCaCrLo [16]	4168,031 12 – 10 438,322	1499/1499	$5,700 \times 10^{-3}$	$4,450 \times 10^{-2}$
93CaLoEsFu [15]	6770,942 12 – 7216.529 81	876/876	$5,463 \times 10^{-3}$	$1,140 \times 10^{-2}$
97ChDeHaAb [36]	11 413,643 – 11 510,052	352/352	$6,498 \times 10^{-3}$	$4,000 \times 10^{-2}$
96AbHaKaTr [19]	12 566,470 – 12 636,448	203/203	$3,034 \times 10^{-3}$	$2,290 \times 10^{-2}$
97HaChAbKo [37]	13 239,419 – 13 520,419	627/573	$5,763 \times 10^{-3}$	$2,160 \times 10^{-2}$

az egész adatbázissal. Emellett a 97HaChAbKo [37] forrás közöl 54 (4 1 0) rezgési állapothoz tartozó átmenetet, melyek önmaguknak mondanak ellent. Mindkét forrás esetében a problémás átmenetek nem lettek validálva. Megjegyzendő, hogy emiatt nincs megbízható kísérleti adat a (4 1 0) rezgési állapotról.

3. fejezet

Spektroszkópiai hálózatok és a MARVEL eljárás

Az összegyűjtött kísérleti eredmények (rezgési-forgási átmenetek) feldolgozását a kutatócsoport által létrehozott és folyamatosan fejlesztett MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels) [3–5] eljárással végeztem. A spektroszkópiai hálózatok fogalmát nagyjából 15 éve vezette be a kutatócsoport [2, 3]. Ezekben a közleményekben egy akkor teljesen újszerű, hálózatelméleti megközelítést javasolt Császár Attila és Furtenbacher Tibor a spektroszkópiai átmenetek feldolgozására és kiértékelésére. A hálózatelméleti alapokon felépülő MARVEL eljárás alapja az, hogy a spektroszkópiai mérések során meghatározott vonalak szinte mindig, míg az egyedi átmenetek mindig két kvantumállapot energiaszintjeinek különbségét jelentik [38].

3.1. Spektroszkópiai hálózatok

A spektroszkópiai hálózat egy olyan gráf, melynek csúcsait a molekula lehetséges kvantumállapotai alkotják, míg a gráf élei az állapotok közötti lehetséges átmeneteket reprezentálják. Dolgozhatunk súlyozott gráffal is, ekkor pl. az élek súlyait az átmenetek intenzitása adja.

A spektroszkópiai hálózatok tulajdonságainak vizsgálata nem különbözik lényegesen egyéb hálózatok (nagy méretű gráfok) jellemzőinek analizisétől [39]. Ezek a vizsgálatok a korábbiakban a csoportban megtörténtek [40–42], az eredmények közül csak néhányat emelnék itt ki.

A fokszám eloszlás vizsgálata megmutatta, hogy a spektroszkópiai hálózatok ún. skálafüggetlen hálózatok (vagy legalábbis akként kezelhetők). A skálafüggetlen hálózatok egyik fő jellemzője, hogy a legtöbb csúcs fokszáma igen kicsi, viszont van egy kevés csúcs, melyekhez nagyon sok él tartozik (ezek az ún. csomópontok, vagy hub-ok). Ennek következménye, hogy a hálózat igen robusztus, tehát véletlenszerűen választott csúcsok eltávolításával kevésbé fog több különálló

komponensre széthullani. A spektroszkópiai hálózatok skálafüggetlenségének egy másik fontos következménye, hogy azokat az energiaszinteket érdemes nagy pontossággal ismerni, amelyek sok más energiaszinttel vannak kapcsolatban.

3.2. A MARVEL eljárás

A MARVEL eljárás célja a mért rovibronikus átmenetek validálása, a számos forrásból összegyűjtött, hatalmas kísérleti spektroszkópiai adathalmaz önkonzisztenciájának vizsgálata. Az eljárás során az átmenetek által meghatározott energiaszintek értékét és a hozzájuk tartozó bizonytalanságot is kiszámítjuk.

A MARVEL eljárás során az alábbi túlhatározott lineáris egyenletrendszer megoldása a feladat:

$$\mathbf{a}\mathbf{X} = \mathbf{Y},$$

ahol $\mathbf{X}$ a mért átmeneteket, $\mathbf{Y}$ az ismeretlen energiaszinteket tartalmazó vektor, míg $\mathbf{a}$ az úgynevezett Ritz-mátrix:

$$a_{ij} = \begin{cases} +1 & \text{ha } Y_i \text{ az } X_j \text{ átmenet felső energiaszintje,} \\ -1 & \text{ha } Y_i \text{ az } X_j \text{ átmenet alsó energiaszintje,} \\ 0 & \text{minden más esetben.} \end{cases}$$

Az $\mathbf{X}$ vektor $N_\ell - 1$ dimenziójú, ahol N_ℓ a mért átmenetek által meghatározott energiaszintek száma, tehát valamely átmenetnek az alsó vagy a felső energiaszintje. A $\mathbf{Y}$ vektor N_t elemből áll, ahol N_t a mért átmenetek száma. Tehát a Ritz-mátrix dimenziója $N_t \times (N_\ell - 1)$.

4. fejezet

Variációs alapú magmozgás számítások

Molekulák rezgéseinek és forgásainak tanulmányozásához az elméleti megközelítések számos modell kifejlesztéséhez vezettek el. A legegyszerűbb modell a rezgések esetén a harmonikus oszcillátor (HO) közelítés, melyben a potenciál alakja minden koordináta mentén kvadratikus. Ezt egészíti ki a merev rotátor (RR, rigid rotor) közelítés, mely feltételezi, hogy a molekula belső mozgásai során annak alakja nem változik. Az RRHO közelítés alapján felírt Hamilton-operátorokat tartalmazó, a magmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenletek analitikusan többnyire megoldhatók. Ennél bonyolultabb Hamilton-operátorok esetében azonban a Schrödinger-egyenlet közelítő, numerikus megoldására kell hagyatkoznunk.

Az RRHO közelítésen javíthatunk a rezgési perturbációszámítás segítségével, a másodrendű közelítés neve VPT2 (vibrational perturbation theory to second order) [43]. Bár félmerev molekulákra a VPT2 közelítés elég jól működik, még pontosabb, a kísérleti eredményektől jóval kevésbé eltérő energiaszintek számíthatók variációs úton. A kvantumkémia negyedik korszakának [44] egyik leghatásosabb programrendszere a kutatócsoportban kifejlesztett GENIUSH [45] algoritmus és programrendszer. A HOCl izotopológok spektroszkópiájának *ab initio* tárgyalása során én ezt a programot alkalmaztam.

4.1. GENIUSH

A GENIUSH program [45, 46] variációs úton számolja a rezgési-forgási energiaszinteket és hullámfüggvényeket a felhasználó által megadott molekulára. A program belső koordinátákat használ a rezgési-forgási Hamilton-operátor felépítésére, ezek a koordináták tetszőlegesen választhatók. Szintén csak a felhasználón múlik, hogy milyen molekula-centrált koordinátarendszert

definiál, tehát hogyan jelöli ki azt, hogy a molekula-centrál koordinátarendszert miképpen rögzítjük a molekulához (a koordinátarendszer origója szinte kizárólagosan a tömegközéppont).

A rezgési bázisfüggvények alapját a klasszikus ortogonális polinomok (Hermite, Legendre, Fourier, Laguerre, stb.) képezhetik. Valójában a tényleges rezgési bázist nem közvetlenül a választott ortogonális polinom adja, hanem azoknak egy speciális lineár kombinációja. A lineáris kombináció úgy kerül megválasztásra, hogy a koordináta-operátor reprezentációja ezen a bázison diagonális legyen. Sőt, minden olyan operátor reprezentációja is diagonális legyen, mely csak a koordinátáktól függ. Ezt a bázist nevezik DVR (*Discrete Variable Representation*) [47–50] bázisnak. Mivel a potenciális energia csak a koordinátáktól függ, ezért a DVR bázis alkalmazásakor a potenciális energia függvény (PEF) reprezentációja diagonális mátrix. Alapvetően ez indokolja a DVR alkalmazását a rezgési-forgási sajátértékek és sajátfüggvények variációs alapú számítására.

Egy GENIUSH számítás elvégzéséhez meg kell adni, hogy az egyes belső koordinátákra milyen típusú és méretű (rezgési) bázist alkalmazunk. A bázis mérete alatt az alkalmazott bázisfüggvények számát értem. Elvben végtelen nagy bázissal kapunk numerikusan egzakt eredményt, azonban erre értelemszerűen nincs lehetőség, így a számolások elvégzéséhez meg kell találni azt a minimális bázis méretet, amellyel már kellően konvergens sajátenergiákat és sajátfüggvényeket kapunk. Mindemellett megadandók a koordináta határok is minden koordináta mentén. Minél nagyobb az intervallum, annál több bázisfüggvény alkalmazásával számíthatók konvergens eredmények. Tehát a lehető legkisebb koordináta intervallumra van szükség. Azonban természetesen a túl szűk koordináta határok hamis eredményeket adhatnak.

Forgási bázisfüggvényként használhatók a $|JKM\rangle$ szimmetrikus pörgettyű sajátfüggvényei [32]. A $|JKM\rangle$ jelölésben J az impulzusmomentum sajátértékének megfelelő ún. forgási kvantumszám, K a impulzusmomentum z -tengelyre vett vetületének a sajátértéke a molekulacentrál koordinátarendszerben, míg M ugyanez a tércentrál koordinátarendszerben. Mivel J jó kvantumszám (ha nincs külső tér), a forgási Hamilton-mátrix elemei a $|JKM\rangle$ bázison

$$H_{KK'} = \langle JKM | \hat{H} | JK'M \rangle \quad (4.1)$$

módon számíthatók, így lehetőségünk van arra, hogy a rezgési-forgási problémát minden J értékre külön oldjunk meg. Ez a GENIUSH program használatánál azt jelenti, hogy a számoláshoz bemenetként a J forgási kvantumszámot is meg kell adni. Tehát a különböző forgási kvantumszámhoz tartozó állapotok kiszámolásához külön GENIUSH számolásokat lehet végezni. A $|JKM\rangle$ bázis alkalmazásával kapcsolatban fontos azt is kiemelni, hogy minden J -re véges a forgási bázis. Tehát lehetőségünk van teljes forgási bázist alkalmazni (ez $2J + 1$ db függvényt jelent), ennek köszönhetően pedig a forgást igen pontosan tudjuk leírni (ennek pedig az a következménye, hogy a rezgési-forgási sajátértékek számítási hibájában a rezgési hiba a domináns).

A tényleges forgási bázis a $|JKM\rangle$ függvényeknek a D_2 csoportra [51] történő szimmetria adaptációjával kapható ún. Wang-függvények. Ezen szimmetria-adaptált bázisfüggvények használatával (alkalmas rezgési bázis esetén) elkerülhetőek a komplex számok a Hamilton-mátrixban. A szimmetria adaptálás másik fontos előnye, hogy segítségével a számítások során könnyebben lehet a molekulák szimmetriáját kihasználni. A forgási bázist adott J -re tehát végeredményben a $|JKM\rangle$ függvényekből létrehozott $2J + 1$ db Wang-függvény alkotja.

A teljes bázist az egyes belső koordinátákhoz tartozó rezgési bázisfüggvények és a forgási bázis direktszorzata adja. Tehát három belső koordináta esetén mindegyik koordináta mentén 60 db bázisfüggvényt alkalmazva és J -t 2-nek választva a teljes bázis mérete: $60 \times 60 \times 60 \times (2 \times 2 + 1) = 1\,080\,000$. Tehát egy $1\,080\,000 \times 1\,080\,000$ -es mátrix diagonalizálása a feladat, ami direkt diagonalizálással nem megoldható. Azonban nincs is szükségünk az összes sajátértékre, többnyire mindössze a legalacsonyabb energiájú néhány ezer kvantumállapot érdekes számunkra. Ezért a GENIUSH program az iteratív Lánczos sajátérték számoló algoritmust [52] alkalmazza. A Lánczos-algoritmus iteratív módon közelíti tetszőleges pontossággal a megadott számú legkisebb sajátértéket. Tehát olyan eljárást biztosít, amely megadja a fontos sajátértékeket, ám nincs szükség a teljes mátrix diagonalizációjára.

A GENIUSH program a számolás elvégzése után megadja a számított rezgési-forgási kvantumállapotok energiaszintjeit, illetve a megfelelő sajátfüggvényeket. Azonban az energiaszintek kvantumszámokkal való asszignációját nem végzi el a program, így az a felhasználó feladata. Alacsony energiaszintekre ez nem nehéz feladat, hiszen a harmonikus oszcillátor és a merev rotátor modellek közelítő energiaszintjeinek segítségével könnyen elvégezhető. Azonban magasabb energiáknál, ahol az egyes energiaszintek között akár már igen kicsi lehet a különbség, a feladat elvégzése komoly kihívást jelenthet.

4.2. GENIUSH számítási részletek

TDK tevékenységem során sok időt töltöttem azzal, hogy a GENIUSH program segítségével rezgési-forgási számításokat végeztem a HO^{35}Cl és a HO^{37}Cl izotopológokra. A számítások elvégzéséhez sok változót és paramétert kell optimálisan beállítani.

4.2.1. Koordinátarendszer és báziskészlet

A számítások során ún. vegyérték koordinátákat alkalmaztam, ezek az O–Cl távolság (r_{OCl}), az O–H távolság (r_{OH}), valamint a θ kötésszög. Feladatomban volt az optimális bázisméret, illetve a megfelelő koordinátahatárok meghatározása. Ehhez először meghatároztam a megfelelő koordinátahatárokat biztosan konvergens eredményeket adó bázisméret mellett. Majd ezen koordinátaintervallumon optimalám az alkalmazott bázisfüggvények számát. A koordinátahatárok

kapcsán az alábbi választást találtam optimálisnak: $r_{\text{OCl}}/\text{\AA} \in (1, 4; 2, 8)$, $r_{\text{OH}}/\text{\AA} \in (0, 6; 1, 9)$, valamint $\theta/^\circ \in (46; 179)$. Az optimálást úgy végeztem, hogy kiválasztottam egy felülbecsült határt, majd kellően nagy bázis mellett addig csökkentettem a koordinátahatárokat, amíg az energiák nem változtak az előírt határnál nagyobb mértékben.

A koordináta intervallum sikeres meghatározását követte a bázisméret optimalizációja. Úgy jártam el minden koordináta esetében, hogy egy nagyméretű bázist kezdtem el csökkenteni, míg konvergens energiákat nem kaptam. Akkor tekintettem az energiákat konvergensnek, amikor a bázis csökkentése már nem okozott $0,005 \text{ cm}^{-1}$ -nél nagyobb különbséget az egyes energiaszintek között. Így kaptam az alábbi optimális bázis méreteket: $r_{\text{OCl}} : 70$, $r_{\text{OH}} : 20$ és $\theta : 50$. Látható, hogy az O–Cl nyújtási koordináta mentén kell a legnagyobb bázist alkalmazni. Még ez a 70-es bázisméret is egy kompromisszum eredménye, ugyanis a számítások során (ahogy az az alaprezgések frekvenciája alapján várható) nagy számban jelennek meg magas OCl rezgési gerjesztődésű állapotok ($v_3 > 10$) is nem túl nagy energiáknál. Ezen állapotokat ezzel a bázis mérettel sem sikerült a fenti konvergencia kritériumnak megfelelően számolni. Ez gondot azonban nem okoz, hiszen kísérleti adatok csak a $v_3 = 0$ és $v_3 = 1$ rezgési állapotokra érhetők el.

4.2.2. A használt PES és a tömegek

A számításokhoz a Sergei Skokov és munkatársai által fejlesztett és 1998-ban publikált [24] potenciális energia felületet használtam. A PEF illesztése során bizonyos paramétereket úgy állítottak be, hogy kísérleti eredményeknek jobban megfeleljenek a PEF segítségével variációs alapon számított rezgési energiák. Ennek következtében ezzel a PEF-fel pontos rezgési-forgási számolások elvégzésére nyílik lehetőség.

A rezgési-forgási sajátenergiák nem csak a PEF-től függenek, hanem az alkalmazott atom (illetve mag) tömegektől is. A GENIUSH számításokhoz az alábbi tömegeket használtam: $m(\text{H}) = 1,007\,825 \text{ u}$, $m(^{16}\text{O}) = 15,994\,915 \text{ u}$, $m(^{35}\text{Cl}) = 34,968\,852\,69 \text{ u}$ és $m(^{37}\text{Cl}) = 36,965\,902\,6 \text{ u}$.

4.3. Rezgési ($J = 0$) eredmények

Először tisztán rezgési (azaz $J = 0$) számításokat végeztem a GENIUSH program segítségével. Tanulási célból az első néhány energiaszint asszignációját is elvégeztem a rezgési hullámfüggvény alakjának vizsgálatával. Illetve asszignáltam az összes olyan energiaszintet, amelyre vonatkozóan rendelkezésre áll empirikus adat. Az asszignációban az alacsony energiaszintekre a harmonikus oszcillátor modell volt a segítségemre. A magasabb energiák esetében a keresett néhány energiaszint megtalálásához más módszert kellett segítségül hívnom. A számítások során kapott hullámfüggvények különböző metszeteinek ábrázolásával és az egyes koordináták mentén

4.1. TÁBLÁZAT. A variációs alapon számított (GENIUSH) rezgési energiaszintek a rezgési kvantumszámok ($v_i, i = 1, 2, 3$) függvényében, az empirikus (MARVEL) energiszintek, valamint az energiaszintek különbségei a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ és $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulákra. Minden mennyiség cm^{-1} -ben került megadásra. A zérusponthoz viszonyított rezgési energia a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ esetében $2866,9851 \text{ cm}^{-1}$, míg a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekula esetében $2863,5466 \text{ cm}^{-1}$.

v_1	v_2	v_3	HO^{35}Cl			HO^{37}Cl		
			GENIUSH	MARVEL ¹	különbség	GENIUSH	MARVEL ¹	különbség
0	0	1	724,343 1	724,358 174 3	0,015 07	718,120 2	718,165 819 [21]	0,045 65
0	1	0	1238,613 3	1238,624 738	0,011 46	1238,099 2	1238,121 286 [21]	0,022 11
0	0	2	1444,111 5	—	—	1431,786 9	—	—
0	1	1	1953,755 6	—	—	1947,160 1	—	—
0	0	3	2154,036 1	—	—	2135,823 5	—	—
0	2	0	2456,362 0	2461,223 988	4,862 00	2455,304 2	2460,190 02 [20]	4,885 79
0	1	2	2663,259 8	—	—	2650,715 0	—	—
0	0	4	2852,181 0	—	—	2828,335 9	—	—
0	2	1	3163,834 4	—	—	3156,766 1	—	—
0	1	3	3362,266 1	—	—	3343,972 0	—	—
0	0	5	3537,057 8	—	—	3507,831 7	—	—
1	0	0	3609,972 0	3609,479 738	-0,492 31	3609,965 9	3609,488 96 [21]	-0,476 92
0	3	0	3670,390 6	—	—	3668,815 1	—	—
0	2	2	3865,887 1	—	—	3852,962 5	—	—
0	1	4	4049,245 5	—	—	4025,432 0	—	—
0	0	6	4208,756 4	—	—	4174,354 4	—	—
1	0	1	4333,996 8	4331,908 993	-2,087 78	4327,761 4	4325,738 542	-2,022 81
0	3	1	4368,689 1	—	—	4361,204 9	—	—
0	2	3	4556,730 4	—	—	4538,170 6	—	—
1	1	0	4821,987 4	4820,432 33 [16]	-1,555 05	4821,460 2	4819,932 145 [16]	-1,528 09
1	2	0	6014,817 8	6013,836 098	-0,981 74	6013,765 4	6012,762 757 [16]	-1,002 66
2	0	0	7050,419 7	7049,813 19 [15]	-0,606 54	7050,417 8	7049,823 394 [15]	-0,594 43
3	0	0	10 322,103 6	10 322,289 54	0,185 96	10 322,079 9	10 322,374 22	0,294 33
3	1	0	11 480,324 5	11 478,001 44	-2,323 07	11 479,907 1	11 477,433 12	-2,473 96
3	2	0	12 623,343 3	12 612,516 44	-10,826 88	12 622,267 9	12 611,4757 [19]	-10,792 20
4	0	0	13 425,315 1	13 427,397 44	2,082 31	13 425,311 0	13 427,3641 [37]	2,053 06

¹ Ahol az energiaszint mellett hivatkozás szerepel, ott a MARVEL energia hiányában a hivatkozott forrásból vett effektív Hamilton-operátorhoz tartozó energia szerepel a táblázatban.

megjelenő csomófelületek számolásával tudtam a magas energiájú állapotok között megtalálni a keresetteket. Eredményeimet a 4.1 táblázatban foglaltam össze.

Jól látható, hogy a kísérleti eredményekkel összevetve a variációs energiákat, maximum néhány cm^{-1} -es eltérést tapasztalunk. Azonban a különböző kvantumállapotokra vonatkozó eltérésekben jelentős különbségek tapasztalhatók. A két legalacsonyabb energiájú kvantumállapotra rendkívül jól ($0,01 \text{ cm}^{-1}$ -es nagyságrend) egyeznek a számolt és az empirikus energiák. Ezzel szemben például a (3 2 0) állapot esetében kiugróan nagy a különbség: 10 cm^{-1} körüli. A számolások hibájának ez a váltakozása az alkalmazott PEF tulajdonsága. Ezt támasztja alá, hogy a PEF készítői maguk is végeztek rezgési számolásokat a PEF segítségével [24], és ezekkel az eredményekkel az általam számolt GENIUSH energiák tökéletesen megegyeznek. Skokov és munkatársai a PEF némely paraméterét a kísérleti adatokhoz illesztették, vélhetően ez is okozza a rezgési energiákban tapasztalt egyenetlenségeket. Valószínűleg ha a számolásokat egy valóban

tisztán *ab initio* PEF-el végeztem volna, kiszámíthatóbb hibával tudtam volna számolni, viszont nem érhettem volna el ekkora pontosságot.

4.4. Rezgési-forgási eredmények

A rezgési számításokat követően végeztem el a $J > 0$ számításokat. A $J = 1$ forgási kvantumszámhoz tartozó rezgési-forgási energiák az 4.2 táblázatban kerülnek bemutatásra. A táblázatban fel vannak tüntetve a megfelelő MARVEL energiaszintek és a képzett különbségek is. Mivel a HOCl molekula esetében kicsi a rezgési-forgási csatolás, a $J = 0$ számítások eredményéből kapott rezgési hibát levonva a rezgési-forgási számolások hibájából megkaphatjuk tisztán a forgás számolásának a hibáját. A táblázatban ez a mennyiség is fel lett tüntetve. A 4.2 táblázatból leolvasható, hogy a forgás számolásának hibája a $J = 1$ esetben valóban igen kicsi. Ez annak köszönhető, hogy a forgás leírására teljes bázist lehet alkalmazni.

A $J = 2$ forgási kvantumszám értékig mindkét izotopológra, $J = 5$ -ig pedig csak a HO³⁵Cl izotopológra számítottam rezgési-forgási energiaszinteket. A számított eredményeknek a kísérleti értékekkel történő összehasonlítása azonos tapasztalatokkal szolgált, mint a $J = 1$ esetben. Ezért ezeket az eredményeimet nem mutatom be részletesen dolgozatomban.

4.2. TÁBLÁZAT. A GENIUSH program segítségével számított $J = 1$ energiaszintek a megfelelő rezgési és forgási kvantumszámokkal, az empirikus (MARVEL) energiaszintek és a mért – számított energiaszint különbségek, valamint a rezgési hibával (4.1) korrigált különbségek. Minden energia cm^{-1} -ben került megadásra.

					HO ³⁵ Cl				HO ³⁷ Cl			
v_1	v_2	v_3	K_a	K_c	GENIUSH	MARVEL	különbség	korrigált különbség	GENIUSH	MARVEL	különbség	korrigált különbség
0	0	0	0	1	0,993 8	0,995 4376	0,001 679	0,001 68	0,976 5	0,978 1162	0,001 646	0,001 65
0	0	0	1	1	20,892 1	20,950 4531	0,058 362	0,058 36	20,883 0	20,941 1817	0,058 208	0,058 21
0	0	0	1	0	20,905 1	20,963 4162	0,058 293	0,058 29	20,895 6	20,953 81	0,058 253	0,058 25
0	0	1	0	1	725,326 0	725,344 4324	0,018 458	0,003 39	719,087 3	–	–	–
0	0	1	1	1	745,198 1	745,274 1743	0,076 115	0,061 05	738,967 2	739,072 5744	0,105 389	0,059 73
0	0	1	1	0	745,211 0	745,287 1333	0,076 101	0,061 03	738,979 7	739,085 1474	0,105 436	0,059 78
0	1	0	0	1	1239,604 1	1239,616 942	0,012 821	0,001 36	1239,072 6	1239,096 701	0,024 063	0,001 95
0	1	0	1	1	1260,235 5	1260,334 697	0,099 179	0,087 72	1259,712 2	1259,822 41	0,110 245	0,088 13
0	1	0	1	0	1260,249 8	1260,345 949	0,096 107	0,084 64	1259,726 0	–	–	–
0	0	2	0	1	1445,085 3	–	–	–	1432,743 3	–	–	–
0	0	2	1	1	1464,933 3	–	–	–	1452,599 0	–	–	–
0	0	2	1	0	1464,946 3	–	–	–	1452,611 4	–	–	–
0	1	1	0	1	1954,735 5	–	–	–	1948,124 5	–	–	–
0	1	1	1	1	1975,348 4	–	–	–	1968,744 7	–	–	–
0	1	1	1	0	1975,362 7	–	–	–	1968,758 5	–	–	–
0	0	3	0	1	2154,999 7	–	–	–	2136,771 5	–	–	–
0	0	3	1	1	2174,824 1	–	–	–	2156,603 5	–	–	–
0	0	3	1	0	2174,836 9	–	–	–	2156,615 9	–	–	–
0	2	0	0	1	2457,350 9	2462,212 683	4,861 760	–0,000 24	2456,275 6	2461,162 15	4,886 512	0,000 72
0	2	0	1	1	2478,854 8	2483,789 372	4,934 546	0,072 54	–	–	–	–
0	2	0	1	0	2478,870 5	2483,805 296	4,934 826	0,072 82	2477,803 0	2482,762 515	4,959 546	0,073 75
1	0	1	0	1	4334,978 2	4332,893 027	–2,085 147	0,002 63	4328,727 1	4326,707 37	–2,019 723	0,003 09
1	0	1	1	1	4354,075 9	–	–	–	–	–	–	–
1	0	1	1	0	4354,089 3	–	–	–	–	–	–	–
1	1	0	0	1	4822,976 9	4821,422 354	–1,554 584	0,000 46	–	–	–	–
1	1	0	1	1	4842,824 6	4841,295 436	–1,529 167	0,025 88	–	–	–	–
1	1	0	1	0	4842,839 4	4841,308 853	–1,530 578	0,024 47	–	–	–	–
1	2	0	0	1	6015,805 3	6014,819 602	–0,985 664	–0,003 92	–	–	–	–
1	2	0	1	1	6035,714 5	6035,552 637	–0,161 848	0,819 90	–	–	–	–
3	0	0	0	1	10 323,093 6	10 323,291 29	0,197 680	0,011 72	–	–	–	–
3	0	0	1	1	10 340,622 1	10 340,881 9	0,259 824	0,073 86	–	–	–	–
3	0	0	1	0	10 340,636 4	10 340,920 94	0,284 515	0,098 56	–	–	–	–
3	1	0	0	1	11 481,312 5	11 478,994 28	–2,318 169	0,004 90	11 480,876 8	11 478,411	–2,465 813	0,008 15
3	1	0	1	1	11 499,497 7	11 497,227 1	–2,270 621	0,052 45	11 499,101 1	11 496,644 64	–2,456 482	0,017 48
3	1	0	1	0	11 499,513 5	11 497,247 14	–2,266 350	0,056 72	11 499,116 4	11 496,665 18	–2,451 208	0,022 75
3	2	0	0	1	12 624,326 6	12 613,537 64	–10,788 925	0,037 95	–	–	–	–
3	2	0	1	1	12 643,234 9	12 632,408 1	–10,826 812	0,000 06	–	–	–	–
3	2	0	1	0	12 643,252 3	12 632,447 14	–10,805 124	0,021 75	12 642,083 8	12 631,328 18	–10,755 616	0,036 58
4	0	0	0	1	13 426,305 2	13 428,377 28	2,072 079	–0,010 24	–	–	–	–
4	0	0	1	1	13 443,074 4	13 445,267 42	2,192 978	0,110 66	–	–	–	–
4	0	0	1	0	13 443,089 3	13 445,280 22	2,190 913	0,108 60	–	–	–	–

5. fejezet

A kísérleti eredmények konzisztenciája a két izotopológgra

Minthogy a kísérleti spektroszkópai eredmények számos független forrásból származnak, így az nem eleve biztosított, hogy a kísérleti adatok a két izotopológgra egyenként és együtt is konzisztensek legyenek. Így egyik fontos feladatomb volt annak ellenőrzése, hogy a meghatározott empirikus energiaszintek és címkéjük a két izotopológgra konzisztens-e. A feladat elvégzéséhez többféle eszközt alkalmaztam és számos összehasonlítást végeztem.

5.1. Rezgési energiák

Egyfajta nulladik lépésként ellenőriztem, hogy a rezgési energiaszintek MARVEL, illetve GENI-USH energiákból számolt izotóp eltolódása milyen mértékben egyezik egymással. Erre azért volt szükség, mert feltűnt, hogy az izotóp eltolódások igen különfélék a különböző kvantumállapotokra. A kapott eredmények az [5.1](#) táblázatban találhatók meg.

Jól látható az [5.1](#) táblázat adatainak részletes elemzésekor, hogy a számított és a mért eltolódások kiválóan egyeznek egymással, a legtöbb rezgési állapot esetében mindössze néhányszor $0,01\text{ cm}^{-1}$ a különbség. Az [5.2](#) táblázatból az is leolvasható, hogy a (0 0 1) állapot izotopológ eltolódása 6 cm^{-1} körüli, a (0 1 0) állapoté $0,5\text{ cm}^{-1}$, míg az (1 0 0) állapot esetében nagyjából megegyezik a rezgési energia a két izotopológgra. Ez a tapasztalat kvalitatívan is értelmezhető, hiszen a klór atom tömegének változtatása értelemszerűen nagy hatással lesz az OCl kötés menti rezgések energiájára, valamivel kisebb lesz a hatása a hajlítási mozgásra és egészen minimális energia eltolódást okoz az OH nyújtás esetében. A többi állapot izotopológ eltolódása additíve számolható a (0 0 1), (0 1 0) és (1 0 0) állapotokéból, ahogy azt a harmonikus oszcillátor közelítés diktálja.

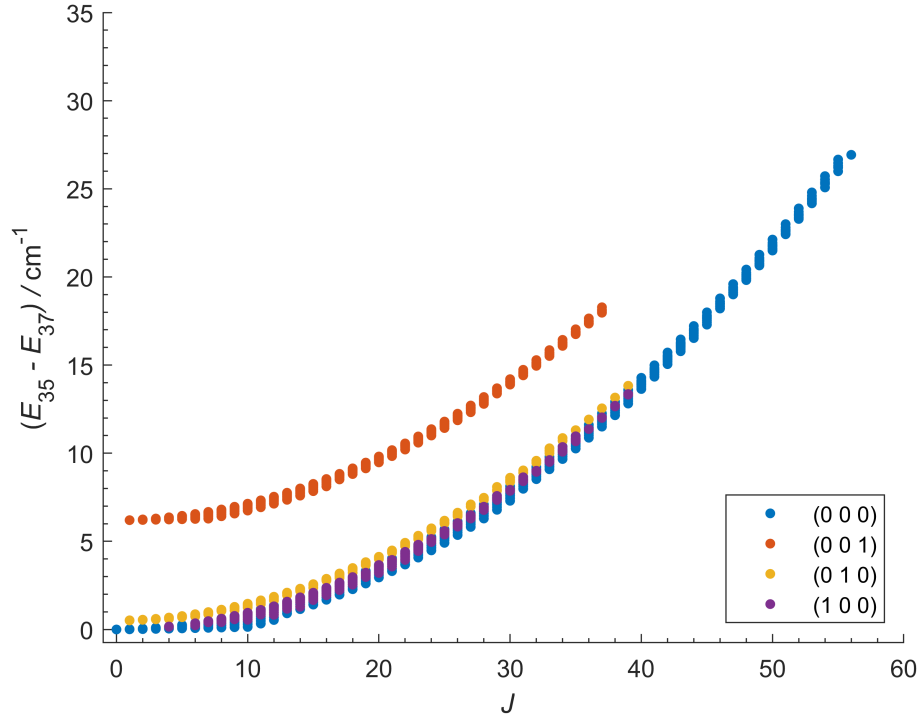
5.1. TÁBLÁZAT. Rezgési állapotok izotóp eltolódása ($E_{35} - E_{37}$) mind a variációs (GENIUSH) mind az empirikus (MARVEL) energiákból számolva

			$(E_{35} - E_{37}) / \text{cm}^{-1}$	
v_1	v_2	v_3	GENIUSH	MARVEL
0	0	1	6,223	6,192 36
0	1	0	0,514	0,503 45
0	0	2	12,325	–
0	1	1	6,595	–
0	0	3	18,213	–
0	2	0	1,058	1,033 97
0	1	2	12,545	–
0	0	4	23,845	–
0	2	1	7,068	–
0	1	3	18,294	–
0	0	5	29,226	–
1	0	0	0,006	–0,009 22
0	3	0	1,576	–
0	2	2	12,925	–
0	1	4	23,814	–
0	0	6	34,402	–
1	0	1	6,235	6,170 45
0	3	1	7,484	–
0	2	3	18,560	–
1	1	0	0,527	0,500 18
1	2	0	1,052	1,073 34
2	0	0	0,002	–0,010 20
3	0	0	0,024	–0,084 68
3	1	0	0,417	0,568 32
3	2	0	1,075	1,040 74
4	0	0	0,004	0,033 34

5.2. MARVEL–MARVEL

A két HOCl izotopológ empirikus rezgési-forgási energiaszintjei ellenőrzésének legegyszerűbb módja, hogy (a) kiszámoljuk az azonos kvantumszámokkal címkézett energiaszintek különbségeit, majd (b) amennyiben valamelyik rezgési-forgási állapotra olyan nagy különbséget kapunk, mely ellenkezik elemi elvárásainkkal, úgy joggal gyanakodhatunk, hogy valami hiba csúszott a MARVEL analízisbe.

A validálási feladatot a következőképpen oldottam meg. A háromatomos HOCl molekula rezgési-forgási állapotait leíró hat kvantumszám alapján párosítottam az energiaszinteket és képeztem az $E_{\text{HOCl-35}} - E_{\text{HOCl-37}}$ izotóp különbségeket. A módszer alkalmasnak bizonyult arra, hogy néhány olyan elírást azonosítsak és javítsak, melyek a régebbi közleményekben megtalálható, digitálisan nem kezelhető átmenetek átvételekor keletkeztek. Szerencsére ennél komolyabb gondra nem lettem figyelmes.

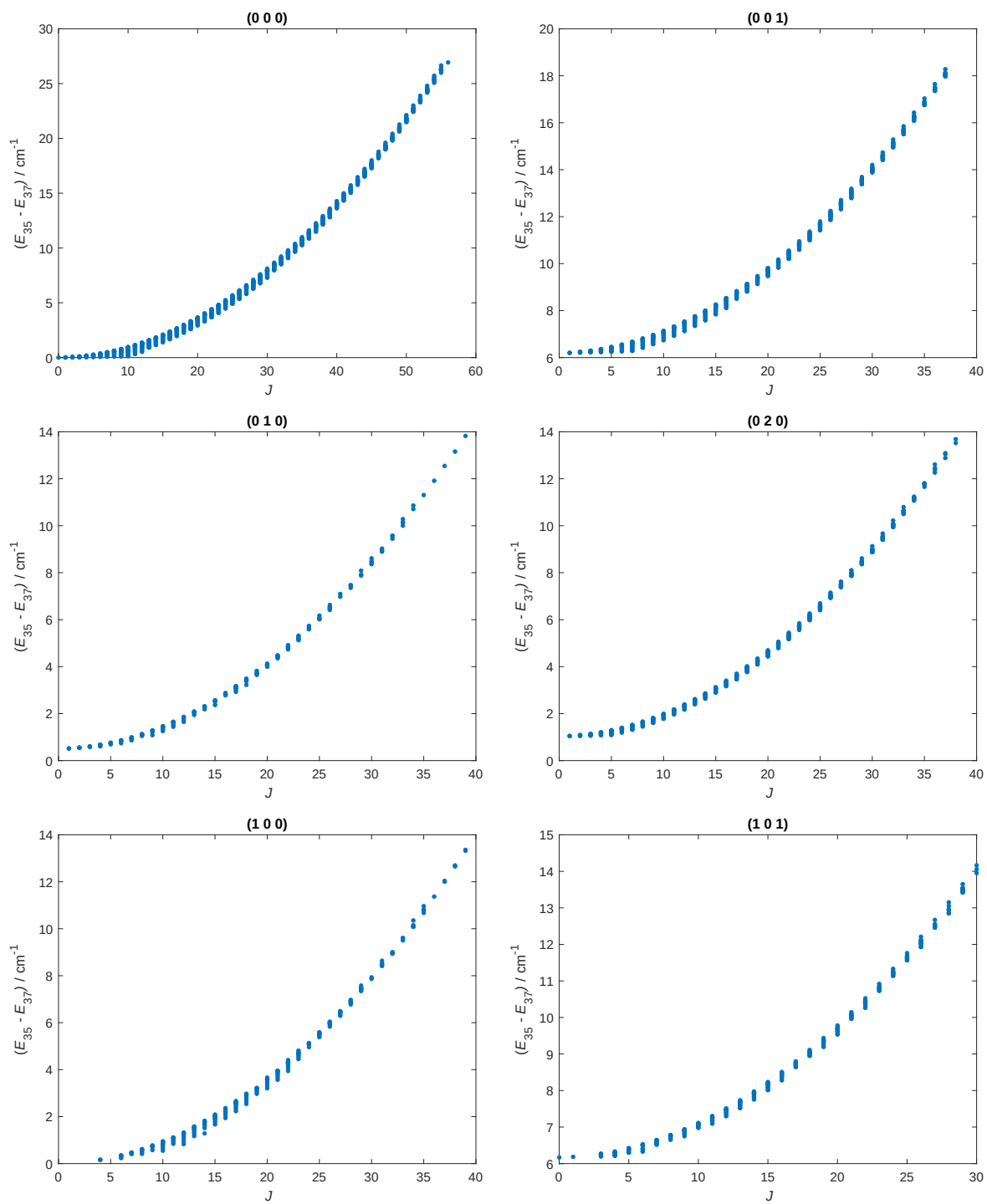


5.1. ÁBRA. Az izotopológ eltolódások függése a J forgási kvantumszámtól a (0 0 0) rezgési alapállapotra és a három fundamentális rezgési állapotra

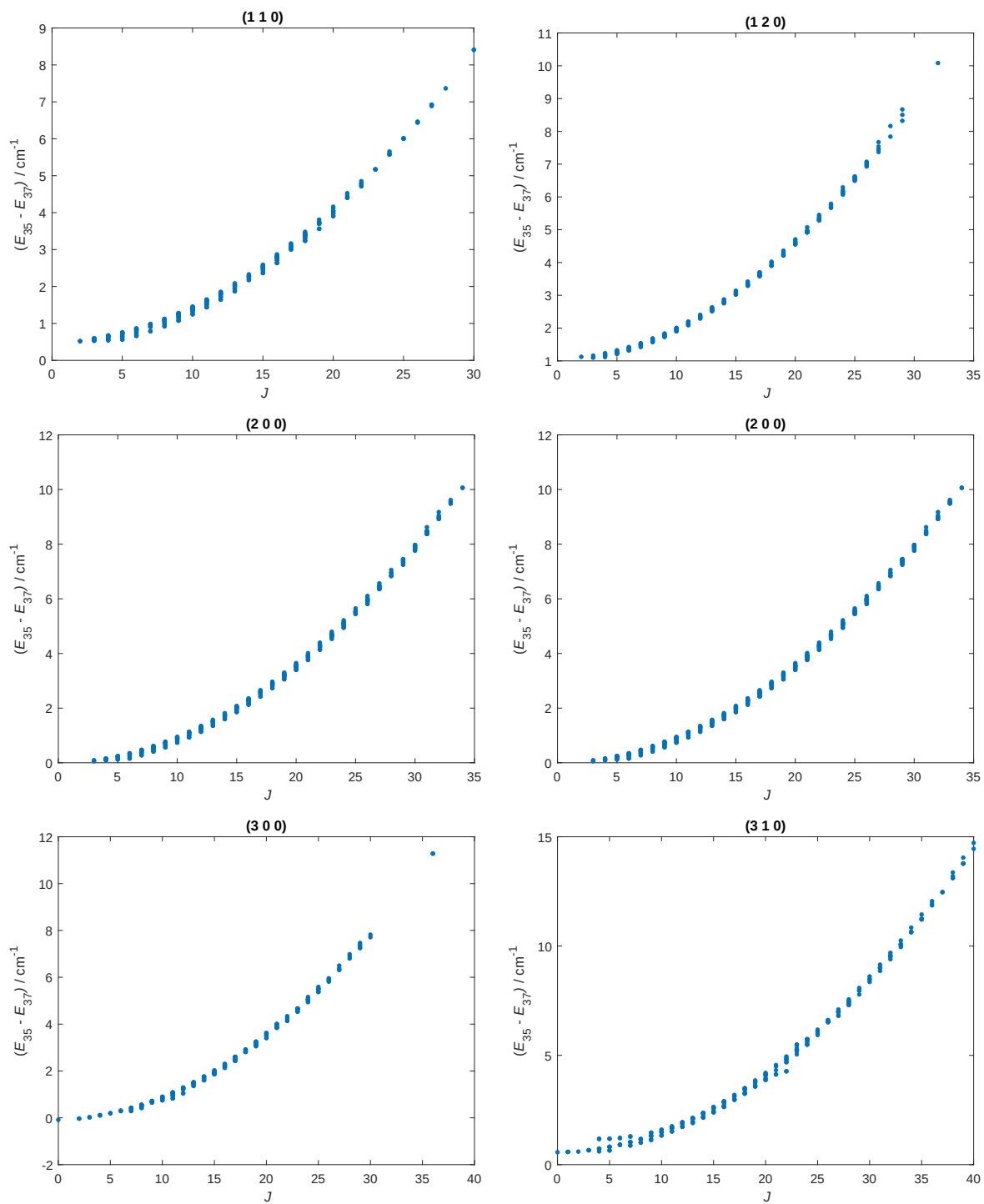
Mindenképpen tanulságos megvizsgálni, hogyan változik az egyes rezgési-forgási állapotok izotóp eltolódása az egyes kvantumszámok függvényében. A három rezgési kvantumszámtól való függést érdemes leválasztani és együttesen vizsgálni, hiszen ezek a kvantumszámok egyenként nem változnak széles tartományon és a különféle kombinációikból is csak 14 fordul elő a két izotopológnál (azaz mindössze 14 rezgési állapotról beszélhetünk, amit mindkét izotopológ esetén sikerült már eddig is kísérletileg megfigyelni). A három forgási kvantumszám közül J változik a legnagyobb tartományon, így első közelítésben a J -től való függést érdemes vizsgálni.

Az 5.1 ábrán látható a rezgési alapállapot és a rezgési fundamentális állapotok izotóp eltolódása a J forgási kvantumszám függvényében. Az ábra jól mutatja, hogy a J -től való függés lényegileg azonos az ábrázolt rezgési sávokra. Más szavakkal, a forgás nem csatolódik jelentős mértékben a rezgéssel. Azonban ezek az azonos alakú görbék kissé el vannak tolva a függőleges tengely mentén a VBO izotopológ eltolódásával. Erről korábban (5.1 táblázat) láttuk, hogy változékony, azonban sok esetben igen kicsi. Ezért az összes rezgési sávot már érdemes külön ábrán vizsgálni.

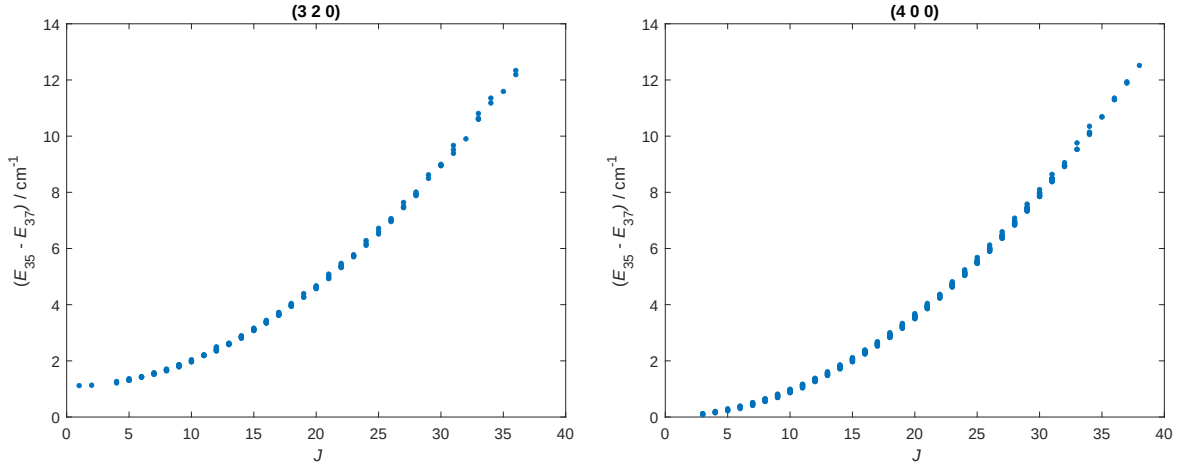
Az 5.2 ábrasorozaton láthatóak az izotóp eltolódások mind a 14 rezgési állapotra. Az izotopológ eltolódás minden állapotnál folytonosan változik a J kvantumszám szerint, ha valamely állapot esetében volnának nem konzisztens energiaszintek, akkor azok kiugró pontokként jelennének meg az ábrákon. Az ábrák figyelmes vizsgálatával feltűnhet, hogy a (3 1 0) rezgési állapot esetében $J = 5$ környékén van pár adat, melyek kiugranak kis mértékben a többi közül. Ezekre az adatokra a későbbiekben még visszatérek.



5.2. ÁBRA. Az izotopológ eltolódások függése a J forgási kvantumszámtól különböző rezgési állapotokra



5.2. ÁBRA. Az izotopológ eltolódások függése a J forgási kvantumszámtól különböző rezgési állapotokra



5.2. ÁBRA. Az izotopológ eltolódások függése a J forgási kvantumszámtól különböző rezgési állapotokra

5.3. MARVEL–merev rotátor modell

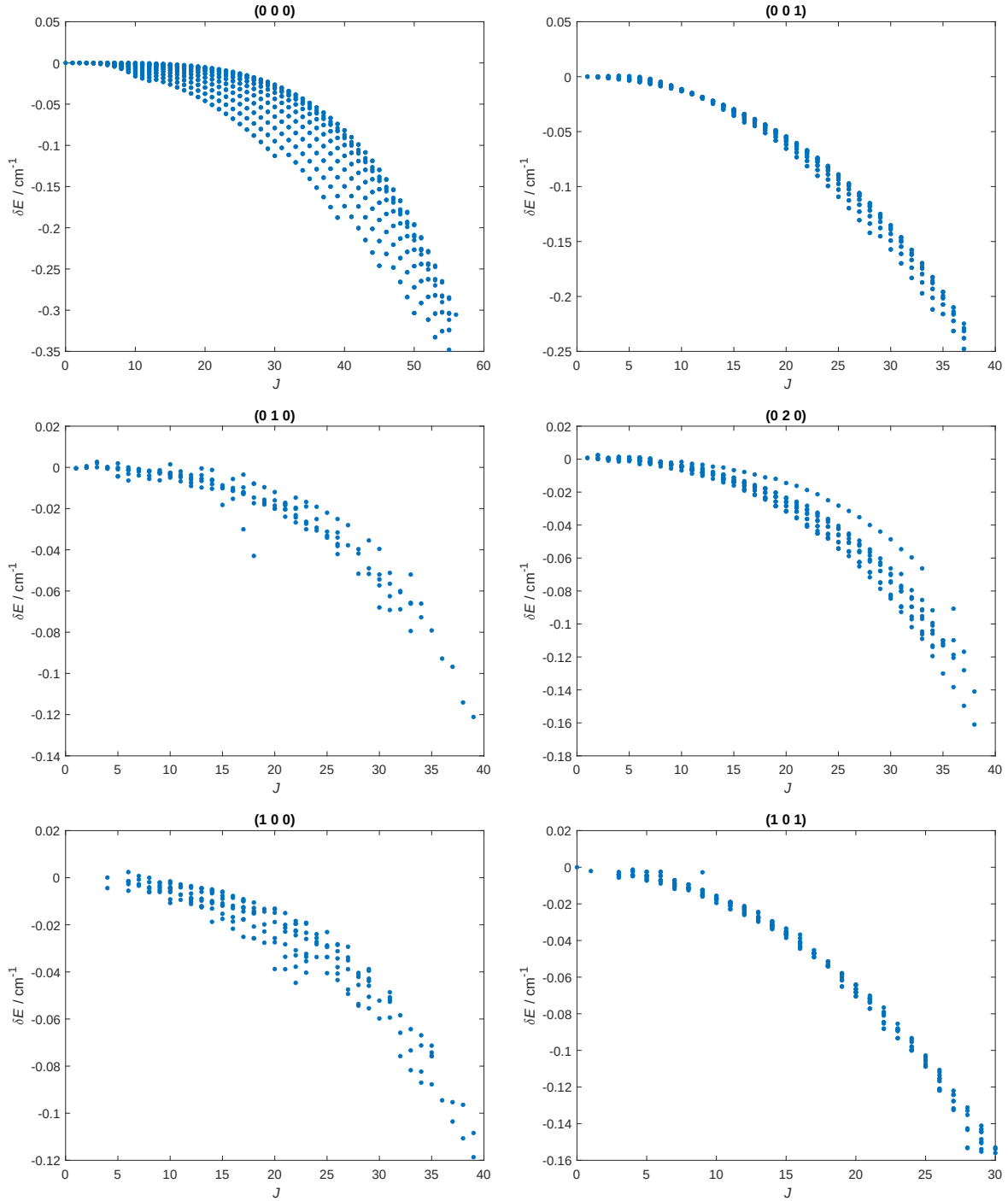
Az 5.1 ábrán jól látható, hogy az energiaszintek alapvetően a J kvantumszámtól függenek. Ugyanakkor ne feledkezzünk el arról, hogy a cél továbbra is az, hogy olyan rendellenességet találjunk, ami arra utal, hogy az empirikus (MARVEL) energiaszintek nem megfelelőek. Rendellenesség alatt pedig azt értem, hogy a vizsgált energiaszintek egyes kvantumszámoktól való függése beleillik-e valamilyen trendbe. Ez elvileg úgy is ellenőrizhető, hogy egyszerűen ábrázoljuk az energiaszinteket az egyes kvantumszámok függvényében, azonban ez a megoldás több szempontból sem használható: (a) az energiák túl nagy mértékben függenek a kvantumszámoktól, így egy ilyen ábrán elenyészően kicsi az a különbség, amit észre szeretnénk venni (például a $(000)[1\ 1\ 1]$ és a $(000)[2\ 1\ 2]$ energiaszintek különbsége $1,978\text{ cm}^{-1}$ a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológára, ezzel szemben ezen energiaszintek MARVEL bizonytalansága $0,0004\text{ cm}^{-1}$, és ez az, amit ellenőrizni szeretnénk); (b) mivel a két izotopológára külön-külön végeznénk el a vizsgálatot, így nem kapnánk a konzisztenciára vonatkozó információt.

Az előző fejezetben a izotopológ eltolódást vizsgáltam. Ezzel a mennyiséggel a konzisztencia vizsgálata lehetséges, azonban még túlságosan függ a kvantumszámoktól, bár kevésbé mint az energiaszintek önmagukban. Még jobban visszaszoríthatjuk a kvantumszámoktól való függést (főleg a J -től való függés visszaszorítása a cél), ha a számolt izotopológ különbségeknek egy elméletileg számolt izotopológ különbségtől való eltérését vizsgáljuk.

Így jutottam arra, hogy elméleti úton kiszámoltam energiákat mindkét izotopológára (E_{35}^{elm} és E_{37}^{elm}), majd ezekkel az alábbi módon kapott mennyiséget kezdtem vizsgálni:

$$\delta E = (E_{35}^{\text{MARVEL}} - E_{37}^{\text{MARVEL}}) - (E_{35}^{\text{elm}} - E_{37}^{\text{elm}}), \quad (5.1)$$

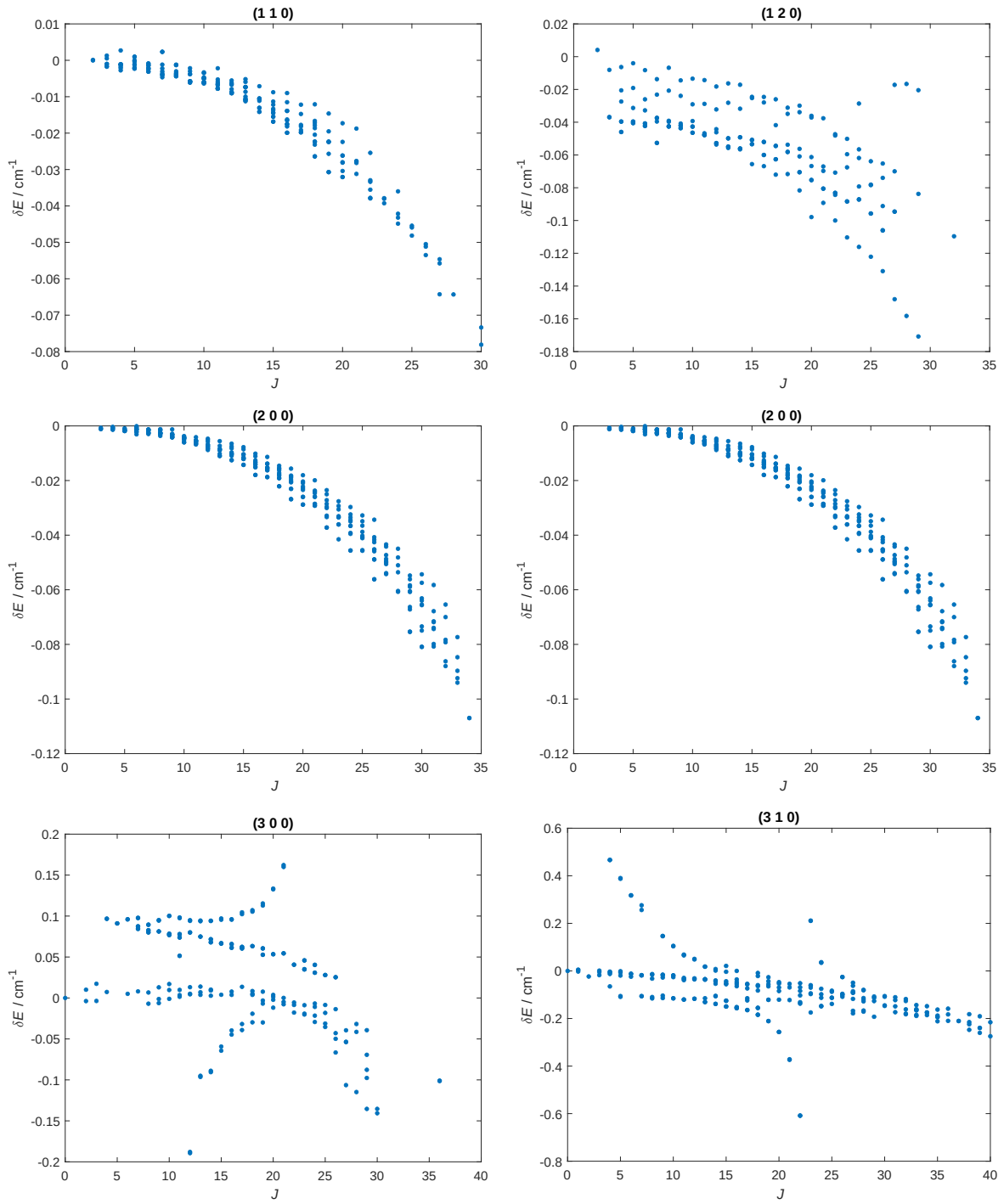
ahol E_{35}^{MARVEL} és E_{37}^{MARVEL} a megfelelő izotopológ MARVEL energiái.



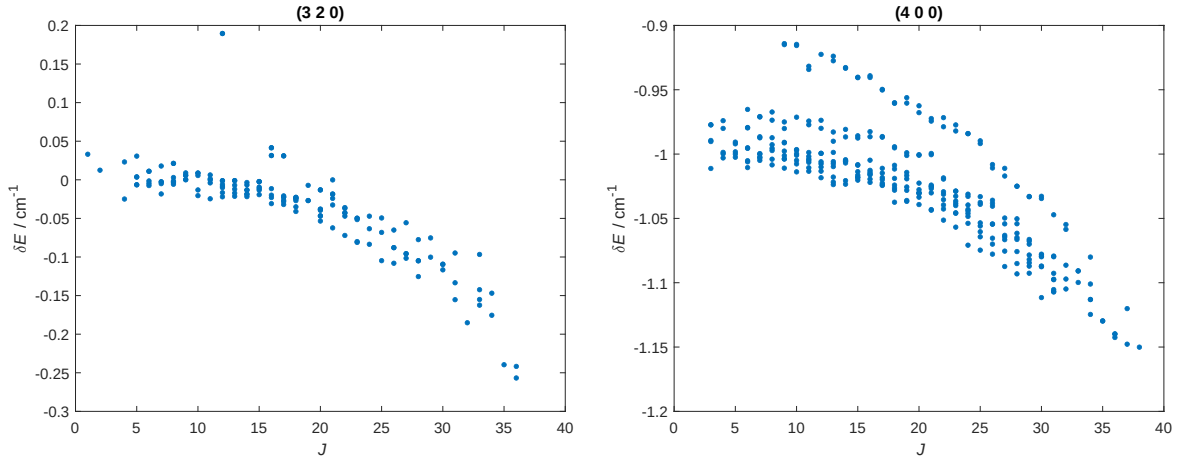
5.3. ÁBRA. A δE mennyiség különböző rezgési állapotok esetén

Praktikus választás a merev rotátor modellen belül számolni az E_{35}^{elm} és az E_{37}^{elm} energiákat, hiszen ez gyors és egyszerű számolást tesz lehetővé és a forgások félmerev molekulákra jól egyeznek a merev rotátor modellszámítások eredményével. Hátrány természetesen a δE értékek pontatlansága, különösen hogy a centrifugális torzulás miatt J növekedésével egyre rosszabb közelítésnek bizonyul a merev-rotátor modell. Ez adja a δE értékek megmaradó J függését.

A 5.3 ábrasorozaton láthatóak a számolt δE értékek a J kvantumszám függvényében. Az



5.3. ÁBRA. A δE mennyiség a különböző rezgési állapotok esetén

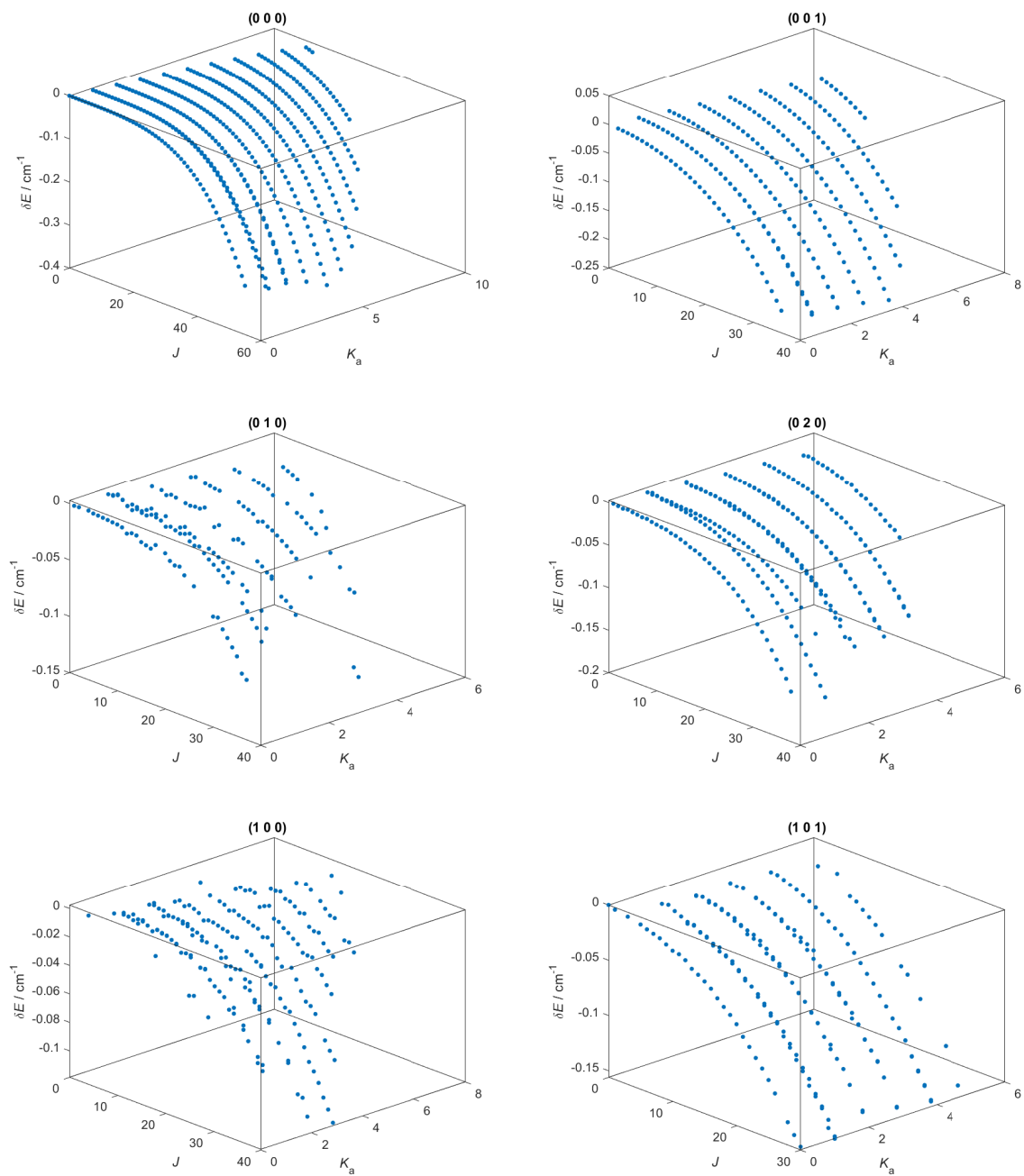


5.3. ÁBRA. A δE mennyiség a különböző rezgési állapotok esetén

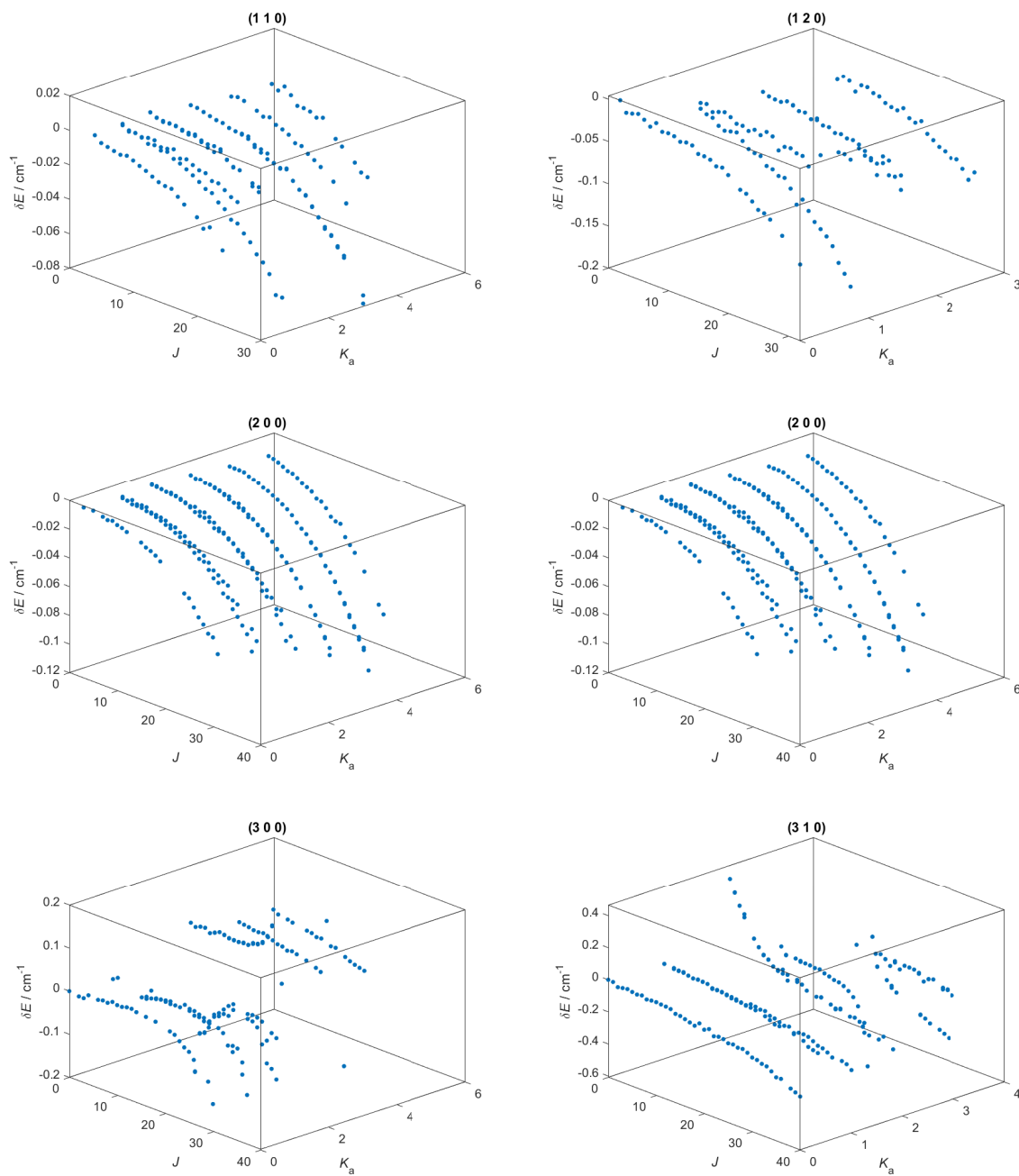
ábrákat megvizsgálva jól látható, hogy az adatok sok helyen különböző sorozatokra válnak szét a J függés szerint. Ezek a sorozatok egy-egy K_a kvantumszámhoz tartoznak. A kisebb energiájú rezgési állapotoknál minden rendben lévőnek tűnik. Ezzel szemben a magasabb energiájú állapotoknál megjelennek olyan sorozatok, melyek egészen más J függést mutatnak, mint a legtöbb energiaszint. Az eltérések jobban megvizsgálhatóak, ha a J függés mellett a K_a függést is ábrázoljuk.

Az 5.4 ábrasorozaton láthatóak a δE értékek a J és a K_a forgási kvantumszámok függvényében. Az ábrákat megvizsgálva az a legszembetűnőbb, hogy bizonyos K_a értékekhez tartozó energiaszintek J függése jelentősen eltér a várttól. Ezt a viselkedést ún. rezonanciák okozzák.

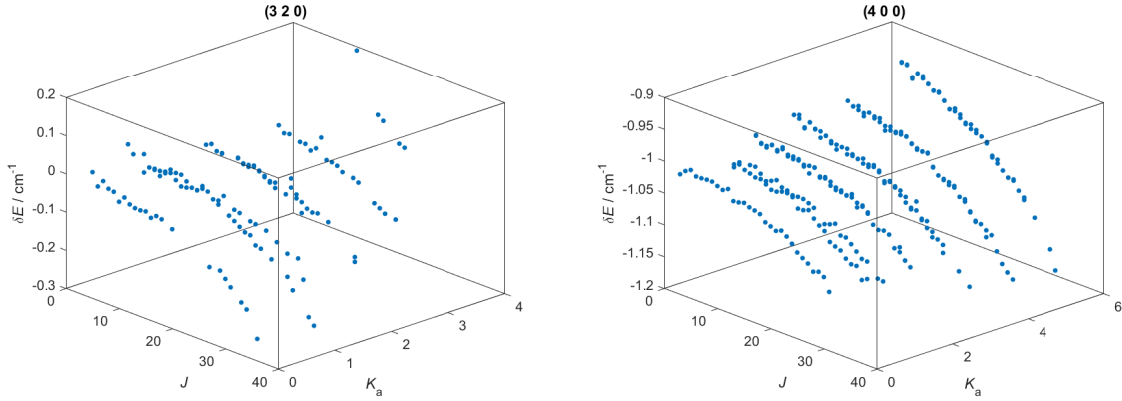
Rezonanciának vagy perturbációnak nevezik a spektroszkópiában a különböző állapotokhoz tartozó energiaszintek kölcsönhatását. A rezonancia létrejöttéhez arra van szükség, hogy két rezgési vagy rezgési-forgási kvantumállapot energiája közel legyen egymáshoz. Ezt a kölcsönhatást a csak forgási állapotokat számoló merev rotátor közelítés nemigen tudja modellezni. Ezért a δE mennyiség ábrázolásakor a rezonanciák láthatóvá válnak. Például igen látványos rezonanciák figyelhetők meg a (3 1 0) $K_a = 2$ és $K_a = 3$ energiaszintek esetében. Ugyanez a rezonancia volt már csupán az izotopológ eltolódásokat bemutató 5.2 ábrán is észrevehető. Az adatok vizsgálatával megállapítottam, hogy ezek a rezonanciák a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ izotopológnál jelen vannak, viszont a HO^{37}Cl izotopológ esetében nem jelennek meg. Ennek vélhetően az az oka, hogy a két kölcsönható rezgési állapot izotopológ eltolódása jelentősen eltér, így az energiaszintek, melyek az egyik izotopológnál közel esnek egymáshoz és kölcsönhatnak, a másik izotopológnál kellően távoliak és nem hatnak kölcsön. A megfelelő energiaszinteket meghatározó átmenetek a 97ChDeHaAb [36] forrásból származnak. A cikk szerzői észlelték a rezonanciákat és tanulmányozták is azokat. Megállapították, hogy azokat a (2 3 3) rezgési állapot $K_a = 0$ energiáival való kölcsönhatás okozza.



5.4. ÁBRA. A δE mennyiség a különböző rezgési állapotok esetén a J és a K_a kvantumszámok szerint



5.4. ÁBRA. A ΔE mennyiség a különböző rezgési állapotok esetén a J és a K_a kvantumszám szerint



5.4. ÁBRA. A δE mennyiség a különböző rezgési állapotok esetén a J és a K_a kvantumszám szerint

Több hasonló rezonancia is megfigyelhető, főleg a magasabb energiájú rezgési állapotoknál. Ezt az okozza, hogy a magasabb energiáknál sűrűbben követik egymást az energiaszintek, így valószínűbb a kölcsönhatás megjelenése. A megfigyelt rezonanciákat minden esetben a mért átmenetet közlő spektroszkópusok megvizsgálták [16, 19, 21, 36, 37]. A legtöbb esetben sikeresen megállapították a kölcsönhatást okozó másik rezgési állapotot is. A spektroszkópusok számára kulcsfontosságú a rezonanciák észrevétele, mert a kiértékeléshez használt effektív Hamilton-operátor sem veszi figyelembe ezeket a kölcsönhatásokat.

A 5.4 ábrasorozat másik fontos tanulsága, hogy a legtöbb rezgési állapot esetében megfigyelhető a MARVEL energiák bizonytalanságából adódó zaj. Ez azt jelenti, hogy sikerült eléggé visszaszorítani a kvantumszámoktól való függést, tehát ha valamelyik energiaszinttel gond van, akkor annak az ábrán látszódnia kell. Az ábrák alapján ilyen energiaszintnek tűnhet az (1 0 1) és a $J = 9$ és $K_a = 5$ kvantumszámokkal jellemezhető állapot. Azonban ennek az energiaszintnek a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ izotopológ esetében a MARVEL bizonytalansága $0,010\,613\,3\text{ cm}^{-1}$, ami hozzávetőlegesen duplája a környezetében lévő energiaszinteknek. Ezt figyelembe véve ugyan az energiaszint valóban kiugró, tehát valószínűleg nagy hibával terhelt, azonban a MARVEL eljárás ezt a hibát jól becsülte meg.

A rezonanciák és a fentihez hasonló kiugró pontokon kívül nincs az ábrákon észrevehető komolyabb eltérés. Az elmondottak alapján kijelenthetjük, hogy a MARVEL energiák konzisztensek a két HOCl izotopológra.

5.4. MARVEL–EH

A fenti módszerek végül alkalmasnak bizonyultak a legtöbb rezgési állapot esetében a konzisztencia igazolására. Azonban néhány rezgési állapotra [(0 0 0), (0 0 1) és (0 2 0)] még az 5.4

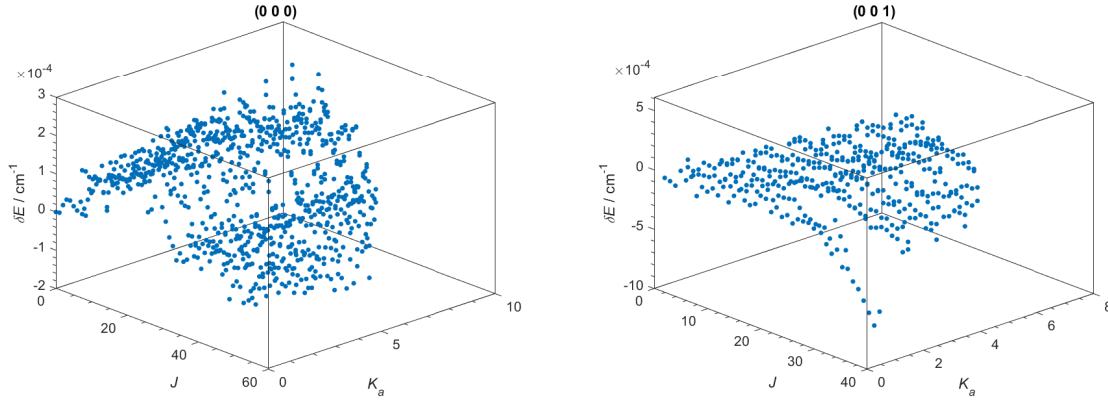
ábraszorozaton sem észrevehető a mérési bizonytalanság. Ezekben az esetekben hatékonyabb módszert kellett alkalmaznom. Ha illesztünk az adatokra egy függvényt, ami jellemzi az energiák kvantumszámoktól való függését, akkor amennyiben a reziduálisokat ábrázoljuk, elvileg nem szabad már semmilyen függvénykapcsolatot látnunk, csupán a mérési bizonytalanságot. Az ötletet az a kérdés bonyolítja meg, hogy milyen függvényt illesszünk. Hiszen ha nem olyan függvény használunk, amit a kvantummechanikai összefüggések indokolnak, akkor könnyen lehet, hogy reziduálisok mégis fognak valamilyen kvantumszámoktól való függést mutatni. Ez több paraméter használatával kerülhető ki, ami pedig a túlillesztés veszélyét hordozza magában. Azonban ezekkel a problémákkal a munkám során nem kellett megküzdenem, mert a kísérleteket végző spektroszkópusok az adataik feldolgozásakor a mért átmenetekre egy effektív Hamilton-operátor segítségével illesztették majd a kapott paramétereket általában táblázatos formában publikálják. Az effektív Hamilton-operátor használatnak fontos előnye, hogy a kapott paramétereknek van valamennyi fizikai jelentése. Például a paraméterek között vannak az A , B és C forgási állandók, melyeknek kísérleti úton történő meghatározása pontosan így történik.

Az infravörös és a mikrohullámú spektroszkópiában szokásos effektív energia-operátor (Hamilton-operátor) a merev-rotátor Hamilton-operátorából származó tagokra épül (ebben az operátorban szerepelnek az A , B és C forgási állandók). A teljes operátor a centrifugális torzulást is figyelembe veszi oly módon, hogy a merev rotátor tagokat kiegészíti J -ben magasabb rendű tagokkal, mintegy sorfejtést alkalmazva $J(J+1)$ szerint. Ez a Hamilton-operátor természetesen a rezgések leírására nem alkalmas. Ennek megfelelően a rezgési-forgási energiakülönbségek illesztését minden rezgési állapotra külön-külön kell elvégezni, tehát minden rezgési állapotra külön-külön paramétereket kell meghatározni. Ebből az is következik, ami az eljárás nagy hátránya, hogy a különböző rezgési állapotokhoz tartozó energiaszintek közötti kölcsönhatást ez a Hamilton-operátor önmagában nem képes leírni, ahogy azt már az előző fejezetben is említettem.

Amikor a spektroszkópusok az effektív Hamilton-operátorok segítségével illesztést végeznek el, próbálják ezeket a rezonanciák észrevenni és az illesztésből kihagyni (vagy más módon kezelni).

Az effektív Hamilton-operátorhoz tartozó energiák számolásához a PGOPHER nevű programot [53] alkalmaztam. Így számoltam a $(0\ 2\ 0)$ rezgési állapothoz energiákat a $^{96}\text{CaLoFu}$ [20] forrás adatai alapján. Azonban kiderült, hogy a $(0\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$ rezgési állapotok esetében adott egy olyan magasabb rendű paraméter, amit a PGOPHER program nem tud alkalmazni. Noha a paraméter értéke rendkívül alacsony, annak kihagyása a magasabb J értékeknél rossz energiaszinteket eredményez. Ezért ezen állapotokra az effektív Hamilton-operátorhoz tartozó energiák egy, a kutatócsoport által írt programmal kerültek kiszámolásra. Az energiák számolásához a $^{98}\text{FlBiWaOr}$ [21] forrásban található paraméterek kerültek felhasználásra.

Az (5.1) egyenlet alapján számoltam ismét a δE értékeket, ám ezúttal az elméleti energiák helyére az effektív Hamilton-operátor segítségével kapott energiákat illesztettem. Noha az illesztésnek köszönhetően ezúttal már nem kell a J függést visszaszorítani, azért vizsgálom

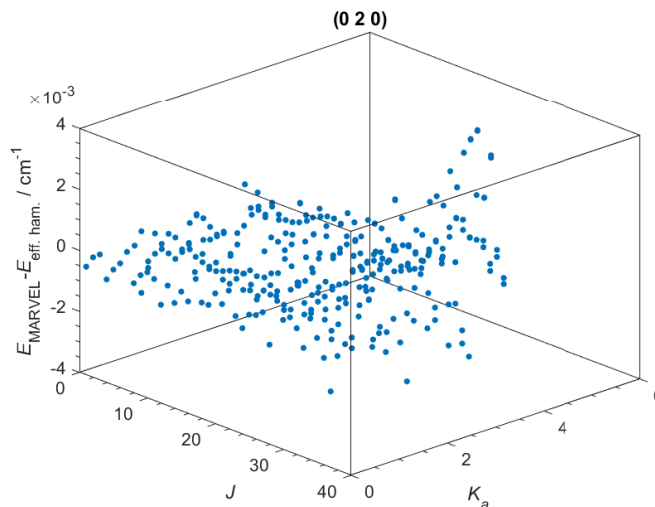


5.5. ÁBRA. Az effektív Hamilton-operátor energiákkal számolt δE értékek a (0 0 0) és a (0 0 1) állapotokra a J és a K_a kvantumszámok függvényében

mégis a δE mennyiséget, mert ha az effektív Hamilton-operátor energiák és a MARVEL energiák különbségét számolnám és ábrázolnám a két izotopológia külön-külön, akkor nem kapnék információt a konzisztenciáról.

Az eredmények a 5.5 ábrán láthatók a (000) és a (001) rezgési állapotokra. Az ábrákon határozottan megjelenik a mérési bizonytalanság, ami az alapvető cél volt. Azonban egyfajta J függés megjelenése is látható, mindkét állapot esetében. A (000) rezgési állapotnál kis J értékeknél a δE nagyobb értéket vesz fel, majd $J = 30$ körül lépcsőszerűen csökken az értéke. A (001) állapot esetében pedig a $K_a = 1$ -hez tartozó δE értékek J növelésével csökkennek. Ezek valószínűleg a effektív Hamilton-operátor illesztésének a hibái, azonban a konzisztencia megállapításában nem zavarunk, mivel a tapasztalt eltérések nem nagyobbak a MARVEL energiaszintek bizonytalanságánál. A ábrákon észlelhető eltérések párszor 10^{-4} nagyságrendűek, ezzel szemben a MARVEL bizonytalanságok erre a két rezgési állapotra 10^{-3} - 10^{-2} nagyságrendűek.

A (020) állapot esetében kiderült, hogy az egyetlen irodalomban elérhető közleményben [20], ahol erre az állapotra közölték az effektív Hamilton-operátor illesztés paramétereit, a HO^{35}Cl izotopológ paraméterei közül az egyik valószínűleg tévesen szerepel. A cikkben közölt paraméterekkel számolva $J = 25$ környékén negatív energiák jelennek meg. Ez a cikk is ahhoz az olasz szerző pároshoz kötődik, akiktől sok mérési adatot kapott a kutatócsoport. A kapcsolatfelvétel megtörtént a szerzőkkel a téves paraméterek kapcsán, azonban a dolgozat lezárásáig választ nem kaptunk. A $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ izotopológ paraméterei viszont helyesek. Így erre izotopológia a MARVEL energiaszintek összehasonlíthatók az effektív Hamilton-operátorral kapott energiákkal. Az 5.6 ábrán látható a MARVEL és az effektív Hamilton-operátorral számolt energiák különbsége a (020) rezgési állapotra a HO^{37}Cl izotopológ esetében.



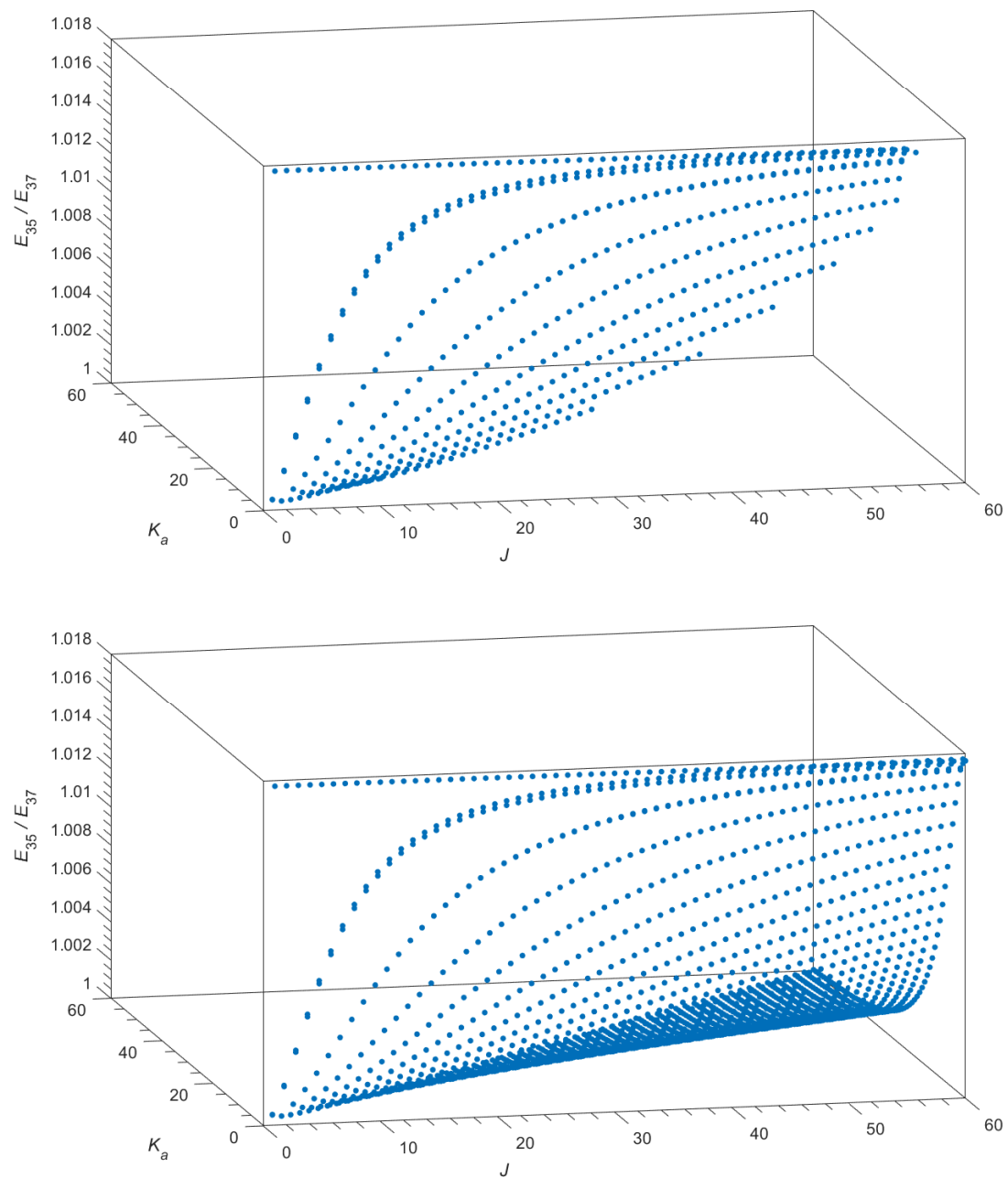
5.6. ÁBRA. A MARVEL és az effektív Hamilton energiák különbsége a (0 2 0) rezgési állapotra a HO^{37}Cl izotopológ esetében a J és a K_a kvantumszámok függvényében

5.5. Arányképzés

Az izotopológok empirikus energiaszintjeinek konzisztenciáját a fentiekben energiaszint különbségekkel ellenőriztem. Elvben más mennyiség vizsgálatával is elvégezhető lett volna ez a feladat, például az izotopológok energiáinak E_{35}/E_{37} hányadosával. Természetesen a konzisztenciára vonatkozólag a hányados nem rendelkezik többlet információval a különbséghez képest. Mindemellett érdemes megvizsgálni, hogyan változik az a forgási kvantumszámok szerint, mert ez alkalmat ad a molekula forgásának mélyebb megértésére.

Az 5.7a ábra láthatóak a MARVEL rezgési alapállapot energiákból képzett izotopológ arányok a J és a K_a kvantumszámok függvényében. Megfigyelhető, hogy a $K_a = 0$ esetben az energiák aránya látszólag nem függ a J kvantumszámtól, értéke körülbelül konstans 1,018 minden J -nél. A $K_a > 0$ esetekben az arány J növelésével körülbelül 1-től tart 1,018-ba. Minél nagyobb a K_a értéke, annál gyorsabban közelít 1,018-hoz az arány. Felmerül a kérdés, hogyan lehet ezeket az elsőre meglepőnek tűnő összefüggéseket, tendenciákat magyarázni.

Mivel már a rezgési alapállapotban is jelentkezik a jelenség, ezért valószínű, hogy tisztán forgási tulajdonság okozza, tehát nem valamiféle rezgési-forgási kölcsönhatás vagy a különböző rezgési állapotok kölcsönhatása (rezonanciák). A következő kérdés az, hogy kell-e a centrifugális torzulást figyelembe venni a magyarázat során. Ennek eldöntéséhez mindkét izotopológra kiszámoltam a különböző forgási állapotokhoz tartozó energiákat a merev rotátor közelítés keretén belül. Majd képeztem a E_{35}/E_{37} hányadosokat és ábrázoltam azokat a J és a K_a kvantumszámok függvényében (lásd az 5.7b ábrát). Egyértelműen látszik, hogy a magyarázni kívánt tulajdonságokat a merev rotátor modell is mutatja. Kiderült azonban, hogy még ennél



5.7. ÁBRA. Az izotopológok rezgési alapállapotú energiaszintjeinek aránya a MARVEL energiákkal (a, fent) és a merev-rotátor modell energiáival (b, lent)

is egyszerűbb modellel is lehet kvalitatíve magyarázni a fenti megállapításokat. Ebben az egyszerűsített képben elegendő a molekulára csupán mint egy szimmetrikus pörgettyűre tekinteni.

Szimmetrikus pörgettyűnek nevezünk egy molekulát, amennyiben a három forgási állandójából kettő megegyezik. Ha a két megegyező nagyobb a harmadiknál ($A = B > C$), akkor oblát szimmetrikus pörgettyűről, ellenkező esetben ($A > B = C$) prolát szimmetrikus pörgettyűről beszélünk. Például a CH_3Cl prolát, míg a CHCl_3 oblát szimmetrikus pörgettyű. Vannak olyan molekulák, amelyek aszimmetrikus pörgettyűk ugyan ($A > B > C$), de mégis közel állnak valamelyik határesethez. Ebbe a csoportba tartozik a hipoklórossav is. A forgási állandókból (lásd az 5.2 táblázatot) könnyen leolvasható, hogy a HOCl molekula egy prolát közeli szimmetrikus pörgettyű.

A merev rotátor közelítésben a forgási Hamilton-operátor a következő alakú:

$$\hat{H} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \quad (5.2)$$

ahol $\hat{J}_a$, $\hat{J}_b$ és $\hat{J}_c$ a $\hat{J}$ impulzusmomentum-operátor komponensei, míg az a , b és c tengelyek a molekula tehetetlenségi főtengelyei. A Hamilton-operátor alakja, kihasználva, hogy $B = C$ (prolát pörgettyű határeset):

$$\hat{H} = C\hat{J}^2 + (A - C)\hat{J}_a^2 \quad (5.3)$$

Tudjuk [51], hogy

$$\hat{J}^2|JKM\rangle = J(J+1)|JKM\rangle \quad (5.4)$$

$$\hat{J}_a|JKM\rangle = K|JKM\rangle \quad (5.5)$$

és azt is, hogy biztosan létezik alkalmas $|JKM\rangle$, hiszen $[\hat{J}^2, \hat{J}_a] = 0$. Mivel $[\hat{H}, \hat{J}_a] = 0$ és $[\hat{H}, \hat{J}^2] = 0$, így az (5.3) egyenlet szerinti Hamilton-operátor sajátértékei:

$$E(J, K) = CJ(J+1) + (A - C)K^2. \quad (5.6)$$

Az így kapott energiaképletet alkalmazhatjuk a 5.7 ábrán tapasztalt tulajdonságok megmagyarázására.

	$\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$
A	20,463 6	20,462 9
B	0,504 3	0,495 4
C	0,461 2	0,482 7

5.2. TÁBLÁZAT. A vizsgált két HOCl izotopológ forgási állandóinak közelítő értékei [21]

Tehát a prolát szimmetrikus pörgettyű közelítésben az izotopológ arány:

$$\frac{E_{35}}{E_{37}} = \frac{C_{35}J(J+1) + (A_{35} - C_{35})K^2}{C_{37}J(J+1) + (A_{37} - C_{37})K^2} \quad (5.7)$$

A továbbiakban megvizsgálom, hogy az izotopológ arálynak fentebb megállapított tulajdonságait hogyan magyarázza az (5.7) arányképlet.

Amennyiben $K = 0$, úgy a hányados konstans, $C_{35}/C_{37} \approx 0.017$. Ha $K \neq 0$, akkor kis J értékeknél a hányados az $(A_{35} - C_{35})/(A_{37} - C_{37})$ mennyiséggel közelíthető, ami közelítőleg 1, hiszen az A forgási állandó jóval nagyobb, mint a C forgási állandó (ld. a 5.2 táblázatot) és a két izotopológ A értékei nagyjából megegyezők. A $J \rightarrow \infty$ határesetben viszont az (5.7) hányados a $C_{35}/C_{37} \approx 0.017$ értékhez tart. Annál gyorsabban tart ehhez az értékhez minél kisebb a K . Tehát a szimmetrikus pörgettyű jól magyarázza kvalitatív szinten az izotopológok arányának fő tendenciáit.

A fenti levezetés mellett adható egy tulajdonképpen a klasszikus pörgettyűn alapuló magyarázat is. Az a tehetetlenségi főtengely gyakorlatilag az OCl kötés. Ezért a $K_a = J$ eset felel meg a OCl kötés körüli forgásnak. Ez a forgás értelemszerűen gyakorlatilag invariáns az izotóp cserére, ezért a nagy K_a értékekre 1 körüli az izotopológ arány. Ha $K_a = 0$, akkor a molekula nem az OCl tengely körül forog, így ekkor lesz a lehető legnagyobb hatása az izotóp cserének.

6. fejezet

Összefoglalás

TDK munkám részeként megkerestem és összegyűjtöttem a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulára fellelhető összes mért és asszignált rezgési-forgási átmenetet az irodalomból és elvégeztem a spektroszkópiai adatok analízisét a MARVEL eljárás keretén belül. Több mért átmenetről is kiderült, hogy azok nem konzisztensek a teljes adatbázissal. Minden ilyen átmenetet töröltem az adatbázisból. Ily módon törlésre került az összes a (4 1 0) rezgési állapothoz tartozó átmenet. Olasz és belga kutatók közreműködésével jelentős számú olyan mért átmenet is bekerült az adatbázisba, mely korábban nem volt elérhető az irodalomban. Végeredményül a MARVEL analízissel validáltam 9990 rezgési-forgási átmenetet, melyek 3930 empirikus energiaszintet határoznak meg a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ molekulára.

Kutatásaim során megismerkedtem a kutatócsoport által létrehozott és fejlesztett GENIUSH nevű variációs magmozgás számoló algoritmussal és programmal is. A rezgési bázis optimalizálását követően számításokat végeztem a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ és a $\text{H}^{16}\text{O}^{37}\text{Cl}$ izotopológokra, ennek eredményeként jelentős számú rezgési-forgási állapotot számítottam ki. Eredményeimet összehasonlítottam az empirikus (MARVEL) energiaszintekkel. A számított eredmények az alkalmazott PEF-től várható pontossággal egyeztek a kísérleti energiaszintekkel. A kvantumkémiai eredmények lehetőséget biztosítottak a mérési eredmények jelentős részének ellenőrzésére mindkét izotopológ esetében.

Többféle módszerrel vizsgáltam a két izotopológ empirikus rezgési-forgási energiaszintjeinek egymáshoz képesti konzisztenciáját. A feladatot alapvetően az energiaszintek izotopológ eltolódásának (ez a megfelelő energiaszintek különbsége) tanulmányozásán keresztül valósítottam meg. Számoltam továbbá forgási energiaszinteket a merev rotátor közelítés keretén belül. Ezen energiaszintek izopológ eltolódásának és az empirikus izotopológ eltolódásnak a vizsgálatával a legtöbb rezgési állapot esetében sikerült igazolni az energiaszintek konzisztenciáját. A (0 0 0), (0 0 1) és (0 2 0) rezgési állapotokra az irodalomból származó effektív Hamilton-operátorral való összehasonlítással is igazoltam az energiaszintek konzisztenciáját.

A konzisztenciavizsgálat történhetett volna az izotopológok rezgési-forgási energiáiból képzett hányados vizsgálatával is. Noha ennek a mennyiségnek a részletes analízise az empirikus rezgési-forgási energiaszintek konzisztenciára vonatkozóan többlet információt nem hordozott, a kvantumszámoktól való többszörien is érdekes függést a szimmetrikus merev pörgettyű közelítés keretén belül sikeresen meg tudtam magyarázni.

Összefoglalva megállapíthatom, hogy amellet, hogy sikeresen teljesítettem a kitűzött tudományos célokat, munkám során tudásom számos elméleti és gyakorlati ismeretanyaggal bővült.

Irodalomjegyzék

- [1] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. M. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, P. Weislo, A. A. Finenko, K. Nelson, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. V. Chance, A. Cous-tenis, B. J. Drouin, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Jacquemart, E. J. Mlawer, A. V. Nikitin, V. I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G. C. Toon, H. Tran, V. G. Tyuterev, E. M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Canè, A. G. Császár, A. Du-daryonok, O. Egorov, A. J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, V.-M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N. N. Lavrentieva, T. J. Lee, D. A. Long, A. A. Lukashetskaya, O. M. Lyulin, V. Yu. Makhnev, W. Matt, S. T. Massie, M. Melosso, S. N. Mikhailenko, D. Mondelain, H. S. P. Müller, O.V. Nau-menko, A. Perrin, O. L. Polyansky, E. Raddaoui, P. L. Raston, Z. D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tóbiás, I. Sadiek, D. W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamas-sia, S. A. Tashkun, J. Vander Auwera, I. A. Vasilenko, A. A. Viganin, G. L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, and S. N. Yurchenko. The HITRAN 2020 mo-lecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.*, 277:107949, 2022. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407321004416>.
- [2] A. G. Császár and T. Furtenbacher. Spectroscopic networks. *J. Mol. Spectrosc.*, 266:99–103, 2011. URL <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>.
- [3] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, and E. Mátyus. An active database approach to complete spectra of small molecules. *Annu. Rep. Comput. Chem.*, 3:155–176, 2007. URL [https://doi.org/10.1016/S1574-1400\(07\)03009-5](https://doi.org/10.1016/S1574-1400(07)03009-5).
- [4] T. Furtenbacher, A. G. Császár, and J. Tennyson. MARVEL: measured active rotational-vibrational energy levels. *J. Mol. Spectrosc.*, 245:115–125, 2007. URL <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.07.005>.
- [5] T. Furtenbacher and A. G. Császár. MARVEL: measured active rotational-vibrational energy levels. II. Algorithmic improvements. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, 113:929–935, 2012. URL <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.01.005>.

- [6] K. Hedberg and R. M. Badger. The infrared spectra of HOCl and DOCl. *J. Chem. Phys.*, 19:508–509, 1951. URL <https://doi.org/10.1063/1.1748265>.
- [7] R. A. Ashby. The infrared spectrum of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 23:439–447, 1967. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(67\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(67)90122-1).
- [8] D. C. Lindsey, D. G. Lister, and D. J. Millen. The microwave spectrum and structure of hypochlorous acid. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.*, pages 950–951, 1969. URL <https://doi.org/10.1039/C29690000950>.
- [9] J. S. Wells, R. L. Sams, and W. J. Lafferty. The high resolution infrared spectrum of the ν_1 band of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 77:349–364, 1979. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90177-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90177-2).
- [10] R. L. Sams and W. B. Olson. Analysis of the high-resolution infrared spectrum of the ν_2 bending mode of HOCl at 1238 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.*, 84:113–123, 1980. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90244-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90244-1).
- [11] H.E. Gillis Singbeil, W.D. Anderson, R. Wellington Davis, M.C.L. Gerry, E.A. Cohen, H.M. Pickett, F.J. Lovas, and R.D. Suenram. The microwave and millimeter-wave spectra of hypochlorous acid. *J. Mol. Spectrosc.*, 103:466–485, 1984. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(84\)90069-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(84)90069-9).
- [12] C. M. Deely and I. M. Mills. Vibration-rotation spectra and the harmonic force field of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 114:368–376, 1985. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90232-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(85)90232-2).
- [13] W. D. Anderson, M. C. L. Gerry, and R. W. Davis. The microwave spectrum of isotopically substituted hypochlorous acid: Determination of the molecular structure. *J. Mol. Spectrosc.*, 115:117–130, 1986. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90280-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90280-8).
- [14] W. J. Lafferty and W. B. Olson. The high-resolution infrared spectra of the ν_2 and ν_3 bands of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 120:359–373, 1986. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90010-x](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90010-x).
- [15] F. Cavazza, G. Di Lonardo, R. Escribano, L. Fusina, P. C. Gomez, and J. Ortigoso. The $2\nu_1$ band of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 159:395–409, 1993. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1993.1137>.
- [16] C. Azzolini, F. Cavazza, G. Crovetto, G. Di Lonardo, R. Frulla, R. Escribano, and L. Fusina. Infrared spectroscopy of HOCl in the $4000\text{--}10\,000\text{ cm}^{-1}$ region. *J. Mol. Spectrosc.*, 168:494–506, 1994. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1296>.

- [17] M. L. Junttila, W. J. Lafferty, and J. B. Burkholder. The high-resolution spectrum of the ν_1 band and ground state rotational constants of HOCl. *J. Mol. Spectrosc.*, 164:583–585, 1994. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1102>.
- [18] M. Bellini, P. De Natale, L. Fusina, and G. Modugno. The pure rotation spectrum of HOCl in the submillimeter-wave region. *J. Mol. Spectrosc.*, 172:559–562, 1995. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.1202>.
- [19] B. Abel, H. H. Hamann, A. A. Kachanov, and J. Troe. Intracavity laser absorption spectroscopy of HOCl overtones. I. The $3\nu_1 + 2\nu_2$ band and numbers of vibrational states. *J. Chem. Phys.*, 104:3189–3197, 1996. URL <https://doi.org/10.1063/1.471016>.
- [20] F. Cavazza, G. Di Lonardo, and L. Fusina. The $2\nu_2$ band of HOCl. *Gazz. Chim. Ital.*, 126:539–541, 1996. URL <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0004611217&origin=inward>.
- [21] J.-M. Flaud, M. Birk, G. Wagner, J. Orphal, S. Klee, and W. J. Lafferty. The far infrared spectrum of HOCl: Line positions and intensities. *J. Mol. Spectrosc.*, 191:362–367, 1998. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1998.7653>.
- [22] J. Vander Auwera, J. Kleffmann, J.-M. Flaud, G. Pawelke, H. Bürger, D. Hurtmans, and R. Pétrisse. Absolute ν_2 line intensities of HOCl by simultaneous measurements in the infrared with a tunable diode laser and far-infrared region using a Fourier transform spectrometer. *J. Mol. Spectrosc.*, 204:36–47, 2000. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8197>.
- [23] A. Callegari, R. Schmied, P. Theule, J. Rebstein, and T. R. Rizzo. Eigenstate-resolved unimolecular dissociation dynamics of HOCl at $\nu_{\text{OH}} = 7$ and 8. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:2245–2252, 2001. URL <https://doi.org/10.1039/B100461L>.
- [24] S. Skokov, J. M. Bowman, and K. A. Peterson. An accurate *ab initio* HOCl potential energy surface, vibrational and rotational calculations, and comparison with experiment. *J. Chem. Phys.*, 109:2662–2671, 1998. URL <https://doi.org/10.1063/1.476865>.
- [25] J. N. Murrell, S. Carter, I. M. Mills, and M. F. Guest. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. V. Application to HOX (X = F, Cl, Br, I). *Mol. Phys.*, 37:1199–1222, 1979. URL <https://doi.org/10.1080/00268977900100881>.
- [26] H. Zhang, S. C. Smith, S. Nanbu, and H. Nakamura. HOCl ro-vibrational bound-state calculations for nonzero total angular momentum. *J. Phys. Chem. A*, 110:5468–5474, 2006. URL <https://doi.org/10.1021/jp058286n>.
- [27] Y.-D. Lin, L. E. Reichl, and C. Jung. The vibrational dynamics of 3D HOCl above dissociation. *J. Chem. Phys.*, 142:124304, 2015. URL <https://doi.org/10.1063/1.4915142>.

- [28] B. Rácsai, T. Furtenbacher, L. Fusina, G. Di Lonardo, and A. G. Császár. MARVEL analysis of the high-resolution rovibrational spectra of $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 384:111561, 2022. URL <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111561>.
- [29] J. B. Burkholder. Ultraviolet absorption spectrum of HOCl . *J. Geophys. Res.*, 98:2963–2974, 1993. URL <https://doi.org/10.1029/92JD02522>.
- [30] A. G. Császár, I. Simkó, T. Szidarovszky, G. C. Groenenboom, T. Karman, and A. van der Avoird. Rotational-vibrational resonance states. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:15081–15104, 2020. URL <https://doi.org/10.1039/d0cp00960a>.
- [31] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. McGraw Hill, New York, 1955. URL <https://books.google.hu/books?id=biBRAAAAMAAJ>.
- [32] H. W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover, New York, 1992. URL <https://books.google.hu/books?id=z1uoQgAACAAJ>.
- [33] F. Merkt and M. Quack. Molecular quantum mechanics and molecular spectra, molecular symmetry, and interaction of matter with radiation. In M. Quack and F. Merkt, editors, *Handbook of high-resolution spectroscopy*, pages 1–55. Wiley, Chichester, 2011. URL <https://doi.org/10.1002/9780470749593.hrs001>.
- [34] M. Carlotti, G. Di Lonardo, L. Fusina, A. Trombetti, and B. Carli. The far-infrared spectrum of hypochlorous acid, HOCl . *J. Mol. Spectrosc.*, 141:29–42, 1990. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(90\)90275-u](https://doi.org/10.1016/0022-2852(90)90275-u).
- [35] A. M. Mirri, F. Scappini, and G. Cazzoli. Microwave spectrum, structure and electric quadrupole coupling constants of HOCl . *J. Mol. Spectrosc.*, 38:218–227, 1971. URL [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(71\)90107-x](https://doi.org/10.1016/0022-2852(71)90107-x).
- [36] A. Charvát, S. F. Deppe, H. H. Hamann, and B. Abel. The $3\nu_1 + \nu_2$ combination band of HOCl : Assignments, perturbations, and line intensities. *J. Mol. Spectrosc.*, 185:336–346, 1997. URL <https://doi.org/10.1006/jmsp.1997.7382>.
- [37] H. H. Hamann, A. Charvát, B. Abel, S. A. Kovalenko, and A. A. Kachanov. Intracavity laser absorption spectroscopy of HOCl . II. High overtones, perturbations, and intramolecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 106:3103–3116, 1997. URL <https://doi.org/10.1063/1.473053>.
- [38] W. Ritz. On a new law of series spectra. *Astrophys. J.*, 28:237–243, 1908. URL <https://doi.org/10.1086/141591>.
- [39] M. E. J. Newman. *Networks*. Oxford University Press, Oxford, 2010. URL <https://books.google.hu/books?id=LrFaU4XCsUoC>.

- [40] T. Furtenbacher, P. Árendás, G. Mellau, and A. G. Császár. Simple molecules as complex systems. *Sci. Rep.*, 4:4654, 2014. URL <https://doi.org/10.1038/srep04654>.
- [41] P. Árendás, T. Furtenbacher, and A. G. Császár. On spectra of spectra. *J. Math. Chem.*, 54:806–822, 2016. URL <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0591-1>.
- [42] A. G. Császár, T. Furtenbacher, and P. Árendás. Small molecules – big data. *J. Phys. Chem. A*, 120:8949–8969, 2016. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02293>.
- [43] H. H. Nielsen. The vibration-rotation energies of molecules. *Rev. Mod. Phys.*, 23:90–136, 1951. URL <https://doi.org/10.1103/revmodphys.23.90>.
- [44] A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, and G. Czakó. The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:1085–1106, 2012. URL <https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>.
- [45] E. Mátyus, G. Czakó, and A. G. Császár. Toward black-box-type full- and reduced-dimensional variational (ro)vibrational computations. *J. Chem. Phys.*, 130:134112, 2009. URL <https://doi.org/10.1063/1.3076742>.
- [46] C. Fábri, E. Mátyus, and A. G. Császár. Rotating full- and reduced-dimensional quantum chemical models of molecules. *J. Chem. Phys.*, 134:074105, 2011. URL <https://doi.org/10.1063/1.3533950>.
- [47] D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators. *J. Chem. Phys.*, 43:1515–1517, 1965. URL <https://doi.org/10.1063/1.1696963>.
- [48] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light. Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory. *Chem. Phys. Lett.*, 89:483–489, 1982. URL [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83051-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83051-0).
- [49] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 82:1400–1409, 1985. URL <https://doi.org/10.1063/1.448462>.
- [50] J. C. Light and T. Carrington. Discrete variable representations and their utilization. *Adv. Chem. Phys.*, 114:263–310, 2000. URL <https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4>.
- [51] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular symmetry and spectroscopy*. NRC Research Press, Ottawa, 2006. URL <https://books.google.hu/books?id=FZEI7VmJNyMC>.
- [52] C. Lanczos. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 45:255–282, 1950. URL <https://doi.org/10.6028/jres.045.026>.

-
- [53] C. M. Western. PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, 186:221–242, 2017. URL <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010>.