

— Tudományos Diákköri Dolgozat —

SIMKÓ IRÉN

**A nagyfelbontású
molekulaspektroszkópiától a
termokémiáig**

Dr. Császár Attila, Fizikai Kémiai Tanszék
Dr. Furtenbacher Tibor, Fizikai Kémiai
Tanszék



— Eötvös Loránd Tudományegyetem —
— Természettudományi Kar —
— Budapest, 2016 —

1. Bevezetés

A H_2 -t és a CO -t követően a víz a harmadik leggyakoribb molekula a világrban. Másképpen fogalmazva, a víz a leggyakoribb többatomos molekula az Univerzumban. Ennek is köszönhető az, hogy a víz számos meghatározó kémiai folyamatban vesz részt és tölt be azokban kulcsfontosságú szerepet. Vízet szinte minden égítést kapcsán sikerült már kimutatni, beleértve saját Napunkat is [1]. A víz jelen van a hideg csillagok felületén, valamint a barna törpéken is. Bolygónkon, a Földön a víz meghatározó szerepet játszik az üvegházhatásban, illetve a légköri radiatív folyamatokban [2, 3]. A víz és izotopológjai nagy jelentőségűek sok tudományos és mérnöki feladat modellezése kapcsán is (például égési folyamatok monitorozása [4, 5]). Mindennek köszönhetően már közel 100 éve folyik a víz legkülönbözőbb spektrumainak tanulmányozása, különösen sok munkát adott a nagyfelbontású színeképek részletes tanulmányozása [6, 7]. A vízgőz és a víz különböző halmazállapotú formáinak termokémiai tulajdonságai különösen fontosak az egyes mérnöki alkalmazásokban. A nehézvizet számos tudományterületen a közönséges víz helyettesítésére használják, például a neutron szórásos és az ehhez kapcsolódó kísérleti technikákban. A nehézvíz termokémiai tulajdonságainak ismerete fontos az atomenergia-iparban. Jól ismert [8, 9], hogy az ideális gáz termokémiai függvényinek mindegyike kiszámítható, ha pontosan ismerjük a partíciós függvényt (állapotösszeget), illetve annak első két momentumát, a $Q'(T)$ és $Q''(T)$ függvényeket. Így a pontos termokémiai függvényekhez a pontos állapotösszeget keresztül vezet az út. Összefoglalva, mind földi, mind földön kívüli tudományos és műszaki alkalmazások megkövetelik a vízre vonatkozó nagy pontosságú spektroszkópiai és termokémiai adatok ismeretét, s mindezt egy rendkívül széles hőmérsékleti tartományban, nagyjából 0 és 6000 K között.

2012-ben az IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam, [10]) elindított egy olyan programot, mely új nemzetközi állapotegyenlet (equation of state, EOS) fejlesztését tűzte ki célul a nehézvízre. Az IAPWS megfogalmazása szerint a „nehézvíz” meghatározása a következő: „olyan víz, melynek hidrogéntartalma tiszta ^2H , oxigéntartalma pedig megegyezik a Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) izotóp összetételével” [11, 12, 13] Ennek megfelelően, ha a továbbiakban nehézvizet írok, az a VSMOW standard szerinti keverékét jelenti a D_2^{16}O , D_2^{17}O és D_2^{18}O izotopológoknak. Bármely standard EOS meghatározásához ismerni kell az ideális gáz termokémiai függvényeket, hogy ki lehessen számítani a reális rendszer tulajdonságait, pl. a hőkapacitását, az entalpiát és az entrópiát (ezek az ún. kalorikus tulajdonságok). Az EOS-t általában a hőmérséklet és a sűrűség függvényeként írjuk fel. Az EOS egy tagja az ideális gáz járulékat írja le, amely az egyes molekulák tulajdonságaitól függ, míg a többi rész a molekulák közti kölcsönhatásokat fejezi ki. Az ideális gáz járulékat leíró részhez az ideális gáz izobár hőkapacitásának ismerete szükséges, melyet a partíciós függvényből határozhatunk meg.

A napjainkban rendelkezésre álló adatok fényében az új nehézvíz EOS standard kifejlesztése kimondottan időszerűnek mondható. Az IAPWS [10] kifejlesztett és 1984-ben elfogadott egy nemzetközi EOS-t a nehézvíz termodinamikai tulajdonságaira Hill

et al. [14] publikációi alapján. Friedman és Haar [15] (FH) 1954-ben határozta meg a nehézvíz ideális gáz hőkapacitását, és Hill *et al.* [14] ezen adatokra illesztett polinomot. Az 1984-es IAPWS ajánlást 2005-ben részben felülvizsgálták [16], de ekkor is az ideális gázra számolt FH adatokat alkalmazták.

Megjegyzem, hogy az FH [15] eredmények alkotják a JANAF (Joint Army, Navy, and Air Force) táblázatok [17] alapját is. A JANAF táblázatok tartalmazzák a jelenleg legtöbbször használt általános termokémiai adatokat. Az FH [15] dimenziómentesített adatait az egytetemes gázállandó ($R = 8,31441(26) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [18]) felhasználásával lettek átalakítva a JANAF táblázatokban található értékekké. Továbbá a JANAF adatok 6000 K-ig való létrehozásához az FH izobár hőkapacitás adatait egy lineáris függvénnyel extrapolálták a 4000-5000 K tartományon (kivéve a T^{-2} tagot).

Az új EOS kapcsán az IAPWS kutatói által megfogalmazott követelmény az, hogy a teljes 0-6000 K hőmérsékleti intervallum minél jelentősebb részén az ideális gáz hőkapacitás adatok legalább 0,01% pontossággal kerüljenek kiszámításra. Az IAPWS és a JANAF adatok pontossága messze alacsonyabb, mint a megkövetelt 0,01% még a 300—1000 K hőmérsékleti tartomány esetén is, ahol pedig a legjobban látszódnak működni a közelítő eljárások. TDK munkám során az IAPWS által megcélzott három víz izotopológ (D_2^{16}O , D_2^{17}O és D_2^{18}O) esetén tettem kísérletet arra, hogy minden eddiginél pontosabb hőmérsékletfüggő termokémiai adatokat állítsak elő úgy, hogy egyben lehetőségem legyen megbecsülni a számított termokémiai függvények pontosságát (bizonytalanságát) is. Ehhez nagyfelbontású spektroszkópiai mérésekből rendelkezésre álló „kísérleti” és nagy pontosságú kvantumkémiai számítások eredményeként keletkező rezgési-forgási energiaszinteket használtam fel. A kísérleti energiaszintek egy korábbi, a csoportban végzett és az IUPAC által is támogatott kutatómunka [19, 20, 21, 22] eredményeként álltak rendelkezésemre mindhárom izotopológira, illetve a többször is teszt rendszerként alkalmazott H_2^{16}O molekulára [23]. Munkám során vizsgáltam olyan régi és új eljárásokat, melyeket a pontos termokémiai függvények meghatározására lehet alkalmazni. Minthogy a legjobbnak talált, a legpontosabb kísérleti és elméleti eredményeket ötvöző eljárás rendkívül munka és erőforrás igényes, így vizsgáltam olyan lehetőségeket, melyek a pontos ideális gáz termokémiai függvények meghatározásakor megkívánt kutatási erőfeszítést jelentősen csökkenthetik. Itt jegyzem meg, hogy érdekes részét képezték munkámnak azok a megfontolások, melyeket a rezgési-forgási energiaszintek eloszlása kapcsán tettem. Ezek vizsgálatára azért kerítettem sort, mert az energiaszintek eloszlása meghatározza az energiasűrűséget, ennek ismerete pedig elvezet az állapotösszeg, majd a termokémiai mennyiségek számításához.

2. Elméleti háttér

2.1. A partíciós függvény és a termokémiai függvények

2.1.1. A partíciós függvényről általában [8]

Tekintsük egy kanonikus sokaságot, melyben minden rendszernek a térfogata V , a hőmérséklete T , és a rendszer N darab ugyanolyan molekulát tartalmaz. A kanonikus sokaság kvantummechanikai energiaszintjei és a termodinamikai függvények között a kapcsolatot a $Q(N, V, T)$ partíciós függvény (állapotösszeg)

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/(kT)} \quad (1)$$

adja meg. $Q(N, V, T)$ segítségével meghatározhatjuk a rendszer összes makroszkopikus tulajdonságát. Felírhatjuk továbbá, hogy

$$P_j = \frac{e^{-E_j(N, V)/(kT)}}{Q(N, V, T)}, \quad (2)$$

ahol P_j annak a valószínűsége, hogy a rendszer a j -edik kvantumállapotban van. Azért szükséges a $Q(N, V, T)$ normalizációs konstans, hogy a $\sum_j P_j = 1$ egyenlőség teljesüljön.

Definiáljuk egy M mennyiség \bar{M} sokaságátlagát ezen mennyiségnek a kanonikus sokaság tagjaira számolt átlagaként, és ez legyen egyenlő a megfelelő termodinamikai mennyiséggel. A sokaságátlag a

$$\bar{M} = \sum_j M_j P_j \quad (3)$$

képlet szerint számolható, ahol M_j az M értéke a j -edik kvantumállapotban. A (3) egyenlet felhasználásával kifejezhetjük az E energiát, a p nyomást és az S entrópiát a $Q(N, V, T)$ függvényeként, és így kiszámolhatunk minden termodinamikai függvényt.

2.1.2. H_2^{16}O molekula és a D_2O molekulák partíciós függvénye

A $Q(N, V, T)$ állapotösszeget felírhatjuk az egymolekulás rendszerre vonatkozó $Q_{\text{trans}} = Q_{\text{trans}}(1, V, T)$ translációs partíciós függvény és $Q_{\text{int}} = Q_{\text{int}}(1, V, T)$ belső partíciós függvény segítségével [8], ahol Q_{trans} kifejezésében $\Lambda = h/(2\pi M kT)^{1/2}$ a de Broglie-hullámhossz, h a Planck-állandó, M a molekulatömeg és k a Boltzmann-állandó.

$$Q(N, V, T) = \frac{Q_{\text{int}}^N Q_{\text{trans}}^N}{N!} \quad (4)$$

$$Q_{\text{trans}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (5)$$

A $Q_{\text{int-t}}$ és momentumait a rezgési-forgási energiaszintekből számolhatjuk [23]:

$$Q_{\text{int}}(T) = \sum_i g_i(2J_i + 1)e^{-\frac{c_2 E_i}{T}} \quad (6)$$

$$Q'_{\text{int}}(T) = \sum_i g_i(2J_i + 1) \left(\frac{-c_2 E_i}{T} \right) e^{-\frac{c_2 E_i}{T}} \quad (7)$$

$$Q''_{\text{int}}(T) = \sum_i g_i(2J_i + 1) \left(\frac{-c_2 E_i}{T} \right)^2 e^{-\frac{c_2 E_i}{T}} \quad (8)$$

ahol J_i az i -edik energiaszinthez tartozó forgási kvantumszám, g_i egy degenerációs állandó, melynek értékét a H_2^{16}O és a D_2O molekulák *ortho* és *para* állapotainál a 1. táblázat tartalmazza. A $c_2 = hc/k_B$ -val való szorzás azért szükséges, mert az energiák cm^{-1} -ben kerültek megadásra. Itt jegyezném meg, hogy a víz molekula esetén a az elektrongerjesztett állapotokból származtatható $Q_{\text{int}}(T)$ értéke elhanyagolható, ezért az elektrongerjesztett állapotok leírását figyelmen kívül hagyom.

1. táblázat. A g_i degenerációs állandó értéke a H_2^{16}O és a D_2O molekuláknál

Molekula	Degenerációs állandó
<i>ortho</i> - H_2^{16}O	3
<i>para</i> - H_2^{16}O	1
<i>ortho</i> - D_2^{16}O	6
<i>para</i> - D_2^{16}O	3
<i>ortho</i> - D_2^{17}O	36
<i>para</i> - D_2^{17}O	18
<i>ortho</i> - D_2^{18}O	6
<i>para</i> - D_2^{18}O	3

Az A szabadenergiát [8] a következőképpen definiáljuk:

$$A = -RT \ln(Q) = -RT \ln(Q_{\text{int}}) - RT \ln \frac{V}{\Lambda^3} \quad (9)$$

Minden termokémiai függvény levezethető A segítségével, ha felhasználjuk a következő azonosságokat [8],

$$p = -\frac{\partial A}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial A}{\partial T}, \quad G = A + pV, \quad H = G + TS, \quad (10)$$

ahol p a nyomás, S az entrópia, G a szabadentalpia és H az entalpia. A hőkapacitást kifejezhetjük a

$$C_v = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = -T \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}, \quad C_p = C_v + R \quad (11)$$

képletekkel, ahol C_p az izobár míg C_v az izochor hőkapacitás.

Az itt felsorolt összes termokémiai függvény kifejezhető a partíciós függvény és első két momentumának felhasználásával [23].

A Helmholtz-függvény, azaz a standardizált entalpia, ahol $H(298, 15)$ az abszolút entalpia 298,15 K hőmérsékleten:

$$H(T) - H(298, 15) = RT \frac{Q'_{int}}{Q_{int}} + \frac{5}{2}RT - H(298, 15) \quad (12)$$

A Gibbs-féle energiafüggvény:

$$gef(T, p) = -\frac{G - H(298, 15)}{T} = R \ln Q_{int} - R + R \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} + \frac{H(298, 15)}{T} \quad (13)$$

Az entrópia:

$$S(T, p) = R \frac{Q'_{int}}{Q_{int}} + R \ln Q_{int} + \frac{3}{2}R + R \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \quad (14)$$

Az izobár hőkapacitás:

$$C_p(T) = R \left[\frac{Q''_{int}}{Q_{int}} - \left(\frac{Q'_{int}}{Q_{int}} \right)^2 \right] + \frac{5}{2}R. \quad (15)$$

2.2. A merev rotátor-harmonikus oszcillátor közelítés [8]

Egy molekula rezgését és forgását legegyszerűbb módon a merev rotátor-harmonikus oszcillátor közelítéssel (rigid rotor-harmonic oscillator, RRHO) lehet leírni. A modell alapján kiszámolhatjuk a rezgési és a forgási energiaszinteket, majd ezek alapján a partíciós függvényt. A molekula E_{tot} összes energiája felbontható, ha figyelmen kívül hagyjuk az elektrongerjesztett energiákat, az E_{int} belső energia és az E_{trans} translációs energia összegére. E_{int} tovább bontható az RRHO modell keretén belül E_{rot} forgási és E_{vib} rezgési energiákra:

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib}. \quad (16)$$

Ekkor a Q_{int} szorzat alakú:

$$Q_{int} = \sum e^{-(E_{rot} + E_{vib})/(kT)} = \sum_{rot} e^{-E_{rot}/(kT)} \sum_{vib} e^{-E_{vib}/(kT)} = Q_{rot} Q_{vib} \quad (17)$$

Q_{rot} és Q_{vib} az ún. forgási és rezgési partíciós függvények:

$$Q_{\text{rot}} = \sum_{\text{rot}} e^{-E_{\text{rot}}/(kT)} \quad (18)$$

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{\text{vib}} e^{-E_{\text{vib}}/(kT)} \quad (19)$$

a képletben az összegzés az összes forgási, illetve rezgési energiaszintre vonatkozik.

2.2.1. A rezgési partíciós függvény [8]

A harmonikus oszcillátor közelítés szerint a molekula atomjait rugalmasnak tekinthető erők tartják össze, és ezek hatására a molekula harmonikus rezgőmozgást végez. Egy N atomos molekula $3N$ szabadsági fokkal rendelkezik. Ebből 3 translációs szabadsági fok, 3 darab (2, ha $N = 2$) forgási szabadsági fok, a megmaradó $f = 3N - 6$ ($f = 3N - 5$, ha $N = 2$) szabadsági fok a rezgéseket írja le.

A \hat{H}_{vib} Hamilton-operátor f darab független harmonikus oszcillátor \hat{H}_k Hamilton-operátorának az összege, ahol Q_k a k -adik normálkoordináta és λ_k az ún. harmonikus erőállandó:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^f \hat{H}_k, \quad (20)$$

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \quad (21)$$

Ekkor a rezgési energia az egyes rezgések energiájának az összege,

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^f (n_i + 1/2) h\nu_i, \quad (22)$$

ahol $n_i = 0, 1, 2, \dots$ a rezgési kvantumszám, és $\nu_i = \sqrt{\lambda_i}/(2\pi)$ a rezgési frekvencia. A rezgési partíciós függvény az egyes rezgésekre vonatkozó q_i partíciós függvények szorzata:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^f q_i, \quad (23)$$

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^f \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}}, \quad (24)$$

ahol felhasználtuk, hogy

$$q_i = \sum_{n=0}^{\infty} \left[e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right]^n = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}}. \quad (25)$$

2.2.2. A forgási partíciós függvény [8]

A merev rotátor közelítésben a molekulát merev testnek tekintjük, amely szabadon foroghat. A koordináta-rendszer origóját a tömegközéppontba helyezzük, és kiszámoljuk a molekula három fő tehetetlenségi nyomatékát: $I_a \leq I_b \leq I_c$. Ekkor a Hamilton-operátor, ahol $J_{a,b,c}$ az impulzusnyomaték komponensei a testhez kötött koordináta-rendszerben,

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c}. \quad (26)$$

A molekulákat csoportosíthatjuk a fő tehetetlenségi nyomatékok viszonya alapján. Lineáris molekuláknál, gömbi pörgettyűknél és szimmetrikus pörgettyűknél, ahol $I_{a,b,c}$ között van legalább kettő egyenlő, a Schrödinger-egyenlet megoldható analitikusan, aszimmetrikus pörgettyű esetén ($I_a < I_b < I_c$, ilyen a H_2^{16}O is) viszont nem, (illetve csak kisebb J értékekre, ahol a J a forgási kvantumszám). A H_2^{16}O forgási energiáit csak számítógéppel határozhatjuk meg, viszont a Q_{rot} függvényre létezik analitikus alak is. Ehhez fel kell írni a klasszikus kép szerinti forgási energiát az Euler-szögek és a konjugált impulzusmomentumaik függvényében, és integrálni kell az Euler-szögek szerint, amiből megkapjuk (27)-t, ahol σ a szimmetriaszám, ez a H_2^{16}O molekula esetében $\sigma = 2$.

$$Q_{\text{rot}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_a kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_b kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_c kT}{h^2} \right)^{1/2} \quad (27)$$

2.2.3. Partíciós függvény számítása az RRHO közelítéssel

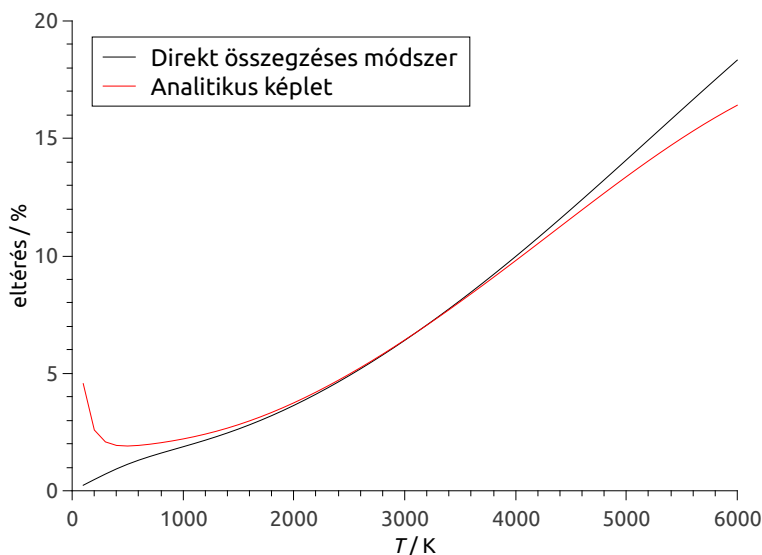
A rezgésekhez tartozó Hamilton-operátor és a forgásokhoz tartozó Hamilton-operátor sajátérték-egyenletének megoldásával megkapjuk a rezgési és a forgási energiaszinteket. A rezgési-forgási energiaszintek kiszámításához azt használjuk fel, hogy a molekula különböző szabadsági fokai szerint végzett mozgások energiája összeadódik. Ezen rezgési-forgási energiaszintekből direkt összegzéses módszerrel is kiszámolhatjuk a partíciós függvényt, nem csupán a jól ismert analitikus formulák segítségével [8].

Kísérleti eredmények feldolgozása alapján ismert, hogy a H_2^{16}O molekulára a forgási állandók $A_e = 835839,9$ MHz, $B_e = 435354,5$ MHz, $C_e = 278133,3$ MHz [24] és a harmonikus frekvenciák pedig $\nu_1 = 3657,053251$ cm^{-1} , $\nu_2 = 1594,746292$ cm^{-1} és $\nu_3 = 3755,928548$ cm^{-1} [7]. Ezek az értékek a legalacsonyabb gerjesztésű rezgési-forgási energiaszinteket jól adják meg, így alacsony hőmérsékleten kiváló partíciós függvény eredményeznek. Az RRHO energiaszintekből direkt összegzéses módszerrel, valamint az analitikus zárt képletekből számolt partíciós függvény eltérését a 3.2.1 fejezetben definiált Q_{def} -től az 1. ábra mutatja.

Az RRHO modell hiányossága az, hogy a fő tehetetlenségi nyomatékok kiszámításánál nem vesszük figyelembe a kötéshosszak megváltozását a rezgés miatt, hanem az egyensúlyi helyzethez tartozó értékkel számolunk. Magas hőmérsékleten, nagy J értékek esetén a centrifugális erő miatt a kötések megnyúlnak, és a rezgéseknél mások lesznek az

erőállandók, ezért Q_{int} nem lesz pontos. Ez tükröződik abban, hogy a hőmérséklet növelésével Q_{int} számításának hibája növekszik.

A 1. ábrán az is látható, hogy az RRHO energiaszintekből direkt összegzéses módszerrel számolt partíciós függvény és az analitikus képletekkel számolt partíciós függvény nem ugyanazt az értéket veszi fel alacsony hőmérsékleten. Ennek az az oka, hogy a kis energiájú, egymástól távol elhelyezkedő energiaszinteknél integrálást használunk az analitikus képletek levezetésében, ami durva becslésnek bizonyul.



1. ábra. Az RRHO közelítés szerint direkt összegzéssel számolt partíciós függvény és az analitikus képletekkel számolt partíciós függvény eltérése a $Q_{\text{def}}(T)$ -től a H_2^{16}O molekula esetén.

2.3. Partíciós függvény előállítása Laplace-transzformációval

2.3.1. A Laplace-transzformáció

A Laplace-transzformáció egy olyan függvénytranszformáció, amely egy t pozitív valós változó (gyakran idő) $f(t)$ függvényét egy komplex s változó (gyakran frekvencia) $F(s)$ komplex függvényévé transzformálja:

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt. \quad (28)$$

Az integrál akkor létezik, ha $f(t)e^{-st}$ határértéke a végtelenben nulla, azaz $f(t)$ a $[0; \infty)$ tartományon szakaszosan folytonos és exponenciálisan korlátos (léteznek olyan $M > 0, k$ valós számok, melyekre $f(t) < Me^{kt}$). A Laplace-transzformáció lineáris, és létezik inverze.

2.3.2. A partíciós függvény és az állapotsűrűség kapcsolata

A partíciós függvény kiszámolható a $\rho(E)$ állapotsűrűség függvényből a

$$Q_{\text{int}}(T) = \int_0^{\infty} \rho(E) e^{-Ec_2/T} dE \quad (29)$$

összefüggés segítségével. Az állapotsűrűség

$$\rho(E) = \sum_i g_i(2J_i + 1) \delta(E - E_i), \quad (30)$$

ahol $\delta(E)$ a Dirac-féle deltafüggvény, mely előtt a szorzófaktor az E_i energiaszint degeneráltsága miatt van. $\rho(E)$ -t behelyettesítve a (29) egyenletbe, a $\delta(E)$ tulajdonságai miatt azonosságot kapunk:

$$Q_{\text{int}}(T) = \int_0^{\infty} \sum_i g_i(2J_i + 1) \delta(E - E_i) e^{-Ec_2/T} dE \quad (31)$$

$$= \sum_i g_i(2J_i + 1) \int_0^{\infty} \delta(E - E_i) e^{-Ec_2/T} dE \quad (32)$$

$$= \sum_i g_i(2J_i + 1) e^{-E_i c_2/T}. \quad (33)$$

2.4. A legközelebbi szomszéd energiaszintek eloszlása

Egy kvantummechanikai rendszer rezgési-forgási energiaszintjeinek egyik jellemző tulajdonsága a szomszédos energiaszintek távolságának ("nearest neighbour level spacings", NNS) eloszlása. Két határesetet szokás megkülönböztetni: (a) az energiaszintek eloszlása véletlenszerű (ez a Poisson-eloszlás esete), illetve (b) a szomszédos energiaszintek között erős taszítás lép fel (ez az ún. Wigner-eloszlás esete).

Az NNS eloszlás megértéséhez [25] nézzük az energiaszintek egy véletlen sorozatát, amit úgy skálázunk, hogy az NNS átlaga egy legyen. Legyen E és S az energiatengely két pontja. Annak a valószínűsége, hogy lesz-e energiaszint az $(E + S, E + S + dS)$ intervallumban, arányos dS -sel, és független attól, hogy van-e energiaszint E -nél. Ez megváltozik akkor, ha van taszítás. Legyen egy energiaszint E -nél, és legyen $P(S)dS$ annak a valószínűsége, hogy a következő energiaszint a $(E+S, E+S+dS)$ intervallumban van ($S \geq 0$). Ekkor felírhatjuk, hogy

$$P(S)dS = r(S)dS \int_S^{\infty} P(x)dx, \quad (34)$$

ahol $r(S)$ a taszításfüggvény, ami annak a feltételes valószínűsége, hogy ha adott egy energiaszint E -nél, akkor egy és csak egy energiaszint van a dS intervallumban, hogyha az $(E, E + S)$ intervallumban egy sincsen. Az (34) egyenletben a $\int_S^{\infty} P(x)dx$ tag annak

a valószínűsége, hogy a szomszédos energiaszintek távolsága nagyobb, mint S . Az (34) egyenletet integrálással a következő alakra hozhatjuk:

$$P(S) = r(S) \exp \left(\int_0^S r(x) dx \right). \quad (35)$$

Ekkor definiálható az NNS komulatív eloszlásfüggvénye, $W(S)$:

$$W(S) = \int_0^S P(x) dx = 1 - \exp \left(- \int_0^S r(x) dx \right). \quad (36)$$

Az $r_P(S) = 1$ és $r_W(S) = 0, 5\pi S$ helyettesítéssel [26] Poisson-féle ($P_P(S)$ és $W_P(S)$) és a Wigner-féle ($P_W(S)$ és $W_W(S)$) határesetet is megkaphatjuk. Ekkor

$$P_P(S) = \exp(-S) \quad (37)$$

$$P_W(S) = \left(\frac{\pi S}{2} \right) \exp \left(- \frac{\pi S^2}{4} \right) \quad (38)$$

$$W_P(S) = 1 - \exp(-S) \quad (39)$$

$$W_W(S) = 1 - \exp \left(- \frac{\pi S^2}{4} \right) \quad (40)$$

2.4.1. A Wigner-eloszlás

Ha egy kvantummechanikai rendszer klasszikus megfelelője kaotikus viselkedést mutat, akkor az energiaszint eloszlás a véletlen mátrix elmélettel (random matrix theory, RMT) jól modellezhető. Az RMT-t Wigner Jenő vezette be a lassú neutronok nehéz atommagokkal való kölcsönhatásának leírására [27]. Ezen rendszer esetén nem lehetett egyszerűen megoldani az időtől független Schrödinger-egyenletet, ezért Wigner véletlen mátrixok tulajdonságaiból vont le statisztikai következtetéseket az energiaszintekről és az NNS eloszlásról. Wigner egy Hamilton-mátrixokból álló sokaságot vizsgált. Ezeket a Hamilton-mátrixokat végtelen dimenziós önadjungált mátrixnak tekintette, melyekre ugyanazon szimmetria jellemző. Így a rendszereknek a szimmetria által meghatározott közös tulajdonságairól kaphatunk képet.

Az energiaszintek taszításának megértéséhez tekintsünk egy $H(\mathbf{R})$ valós Hamilton-mátrixot, melyet az $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots)$ paramétervektor parametrizál. Ha \mathbf{R} csak egy elemből áll, akkor \mathbf{R} változtatásával nem érhetjük el, hogy megtörténjen két szomszédos energiaszint kereszteződése [28]. Azt tapasztaljuk, hogy ha a két energiaszint közel kerül egymáshoz, akkor nem esnek egybe, majd cserélnek helyet, hanem eltávolodnak, mintha taszítanák egymást. A két energiaszint csak akkor válhat degenerálttá valamilyen $\mathbf{R} = (R_1, R_2)$ kétdimenziós vektor esetén, ha a Hamilton-operátor 2×2 dimenziós mátrixának két diagonális eleme egyenlő, és a diagonálison kívüli elemek nullák. Ez azt jelenti, hogy csak akkor alakul ki taszítás, ha a Hamilton-operátor csak egy paramétertől függ, és az $r(S)$ lineáris függvénye S -nek [26].

2.4.2. A Poisson-eloszlás

Ha a rendszer klasszikus megfelelőjénél a spektrum reguláris, az NNS eloszlása a Poisson-eloszlással jellemezhető. Itt az energiaszintek helyét véletlenszerűnek tekintjük. Ezt fejezi ki az is, hogy az $r(S)$ taszításfüggvény nem tartalmazza S -t. Ekkor egy adott távolságra levő szomszédos energiaszintek száma nem függ attól, hogy mi a többi szomszédos energiaszint távolsága, azaz a rendszer nem emlékszik a múltjára. A $P_P(S)$ függvénynek maximuma van, ha $S = 0$, tehát sok energiaszint van nagyon közel egymáshoz. A Wigner-eloszlás esetén viszont a taszítás miatt $P_W(S)$ függvény maximuma $S = \sqrt{2/\pi}$ -nél van.

2.4.3. A Brody-eloszlás

A kaotikus és a reguláris eset közötti tartomány leírására többféle módszer is létezik. A legegyszerűbb megközelítés, hogy kiszámoljuk az NNS kumulált eloszlásfüggvényt néhány pontban, és a W_P és W_W lineárkombinációját illesztjük rá.

Az ilyen kevert rendszerek leírására Brody egy egyparaméteres függvényt javasolt [25]. A $P_B(S)$ az ún. Brody-sűrűségfüggvény, ahol κ ($0 \leq \kappa \leq 1$) az ún. Brody-paraméter. Alakja

$$P_B(S) = (\kappa + 1)bS^\kappa \exp(-bS^{\kappa+1}), \quad (41)$$

ahol

$$b = \left[\Gamma\left(\frac{\kappa + 2}{\kappa + 1}\right) \right]^{\kappa+1}.$$

A Brody-eloszlás két határesetében visszakapjuk a Wigner-féle ($\kappa = 1$) és a Poisson-féle ($\kappa = 0$) eloszlásokat. A κ a klasszikus rendszer kaotikusságának fokára utal. Egy $r(S) \propto x^\kappa$ alakú taszítási függvényt behelyettesítve a (35) kifejezésbe megkapjuk a (41) képletet.

3. Nagy pontosságú partíciós függvény előállítása

3.1. Az adatbázisok

A pontos rezgési-forgási (belső) partíciós függvény előállításához az összes olyan rezgési-forgási energiaszint ismerete szükséges, amelyek valódi bizonytalansága a lehető legkisebb. A "tökéletes" belső partíciós függvény kiszámításához figyelembe kellene venni az elektron alapállapothoz és az elektrongerjesztett állapotokhoz tartozó rezgési-forgási kötött állapotok járulékát és emellett a nemkötött állapotok járulékát is. A munkám során én csak az elektron alapállapothoz tartozó kötött rezgési-forgási állapotokat vettem figyelembe.

Fontos, hogy a kötött rezgési-forgási energiaszinteket tartalmazó adatbázis a lehető legteljesebb legyen. Az általam használt adathalmaz *ab initio* és kísérletből származó

ún. MARVEL [29] (Measured Active Rotational- Vibrational Energy Levels) energiaszinteket tartalmaz.

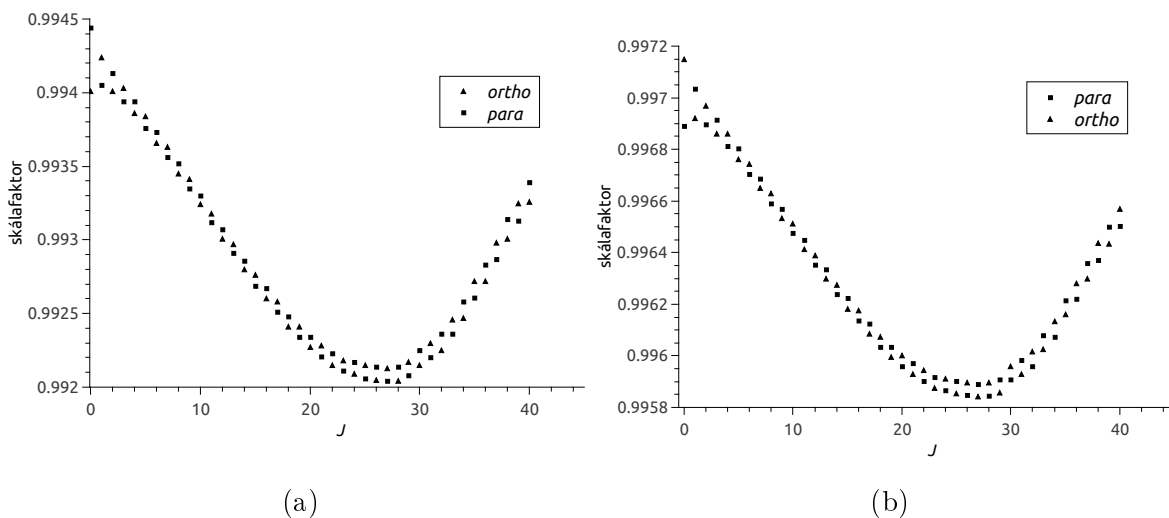
3.1.1. A MARVEL energiaszintek

A MARVEL adatbázis [29, 23, 30] tartalmazza az elérhető legnagyobb pontosságú rezgési-forgási energiaszinteket, melyeket mért spektroszkópiai átmenetekből határoztak meg. Az összes elérhető mérésből származó nagy pontosságú átmenetekből felépítették a spektroszkópiai hálózatot [31], és a Ritz-elv felhasználásával az átmenetekből határozták meg az energiaszinteket. Így az energiák bizonytalanságát csak a mérések bizonytalansága határozza meg. Minden állapothoz nyolc címke tartozik: az E energia, az energia bizonytalansága (minden állapotra egyedi érték, 10^{-6} és $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ között), a három rezgési módust leíró v_1 , v_2 , v_3 rezgési kvantumszámok, valamint a forgási állapotokat jellemző J , K_a és K_c kvantumszámok. A H_2^{16}O [23], D_2^{16}O , D_2^{17}O és a D_2^{18}O molekulák [30] MARVEL energiaszintjeinek száma rendre 18486, 12 269, 338, és 3351.

3.1.2. Az *ab initio* energiaszintek

A MARVEL [21, 22] adatbázis a disszociációs határ alatti energiaszinteknek csak egy kis részét tartalmazza, mert nem áll rendelkezésre elég kísérleti adat az összes energiaszint meghatározásához. Ezért a nagyon pontos MARVEL energiaszinteket ki kell egészíteni kevésbé pontos *ab initio* energiaszintekkel, hogy az adatbázis teljes legyen. A H_2^{16}O [23] és a D_2^{16}O [30] molekulák esetén az ún. PoKaZaTeL potenciális energia hiperfelület (PES-P) és a DVR3 variációs kód alkalmazásával került sor a disszociációs határ alatti összes rezgési-forgási energiaszint meghatározására. A D_2^{16}O energiaszintjeinek számításakor kisebb bázist került felhasználásra, ahogy a J forgási kvantumszám növekedett, hogy rövidebb legyen a számolási idő. Ezzel viszont csökkent a magas gerjesztésű állapotokhoz tartozó energiaszintek pontossága. Ez nem jelent problémát, mert a partíciós függvény számolásakor nincs szükség arra, hogy a magasan fekvő energiaszinteket is ugyanolyan nagy pontossággal ismerjük, mint ami a nagy felbontású molekulaszínképek asszignációjához szükséges.

A D_2^{17}O és a D_2^{18}O molekulák energiaszintjeinek számítására [30] egy félempirikus potenciális energia hiperfelület (PES-S) és a D2FOPI [32] variációs program alkalmazásával került sor. Az energiaszintek számítására csak 15000 cm^{-1} -ig került így sor, mert a felhasznált PES csak eddig az energiáig pontos. A D_2^{17}O és D_2^{18}O izotopológok 15000 cm^{-1} feletti energiaszintjeit a következő módon kaptam meg: kiszámoltam a D_2^{17}O és a D_2^{16}O , illetve a D_2^{18}O és a D_2^{16}O *ab initio* energiaszintjeinek arányát a J forgási kvantumszám függvényében, ezek az ún. skálafaktorok. A hiányzó 15000 cm^{-1} feletti D_2^{17}O és D_2^{18}O energiaszinteket a D_2^{16}O energiaszintek átskalázásával kaptam meg. A 2a. ábra mutatja a D_2^{17}O esetén, a 2b. ábra a D_2^{18}O esetén felhasznált skálafaktorokat.



2. ábra. A $D_2^{17}O$ molekula ((a) ábra) és a $D_2^{18}O$ molekula ((b) ábra) *ab initio* energiaszintjelnek meghatározásához használt skálafaktor a J forgási kvantumszám függvényében.

3.1.3. A kevert adatbázis

A $Q_{\text{int}}(T)$ pontos meghatározásához olyan adatbázisra van szükségünk, ami teljes és a lehető legpontosabb energiaszinteket tartalmazza. Ezen cél érdekében az ún. kevert adatbázis [23, 30] létrehozásához az *ab initio* energiaszinteket le kell cserélni MARVEL energiaszintekre, ahol ez lehetséges. A kevert adatbázis tartalmazza az összes kötött rezgési-forgási állapot energiáját az első disszociációs határig. A disszociációs határ a $H_2^{16}O$ -nál $D_0 = 41145,94 \text{ cm}^{-1}$, a D_2O -nál $D_0 = 41864,7 \text{ cm}^{-1}$. Minden kötött állapothoz négy címke tartozik: az E energia és ennek bizonytalansága cm^{-1} egységekben, a J forgási kvantumszám, és egy p címke. A $H_2^{16}O$ és a D_2O molekulák esetén p négy értéket vehet fel. Mivel ezek a molekulák a C_{2v} szimmetriacsoportba tartoznak, ezért az egyes állapotok szimmetriája négyféle lehet, A_1 , A_2 , B_1 vagy B_2 . A szimmetria szerint az állapotokat blokkokba oszthatjuk. Ez azért is hasznos, mert a modern kvantumkémiai programok szimmetriablokkonként tudják kiszámítani az energiaszinteket. Az A_1 , A_2 , B_1 és B_2 szimmetriablokkokhoz rendre a $p = 1$, $p = 2$, $p = 3$ és $p = 4$ címke tartozik. A $H_2^{16}O$ esetén a $p = 1$ és $p = 2$ blokkokba a *para* állapotok tartoznak, a $p = 3$ és $p = 4$ blokkokhoz pedig az *ortho* állapotok. A D_2O molekulák esetén a *para* és *ortho* állapotok kiosztása éppen fordított. A kevert adatbázisban az *ab initio* energiaszintek bizonytalanságát a 3. táblázat tartalmazza. Az adatbázisban található energiaszintek számát, a maximális J értéket pedig a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat. Az energiaszintek száma és a maximális J értékek a kevert adatbázisokban.

Molekula	Energiaszintek száma	J_{\max}
H ₂ ¹⁶ O	810 252	69
D ₂ ¹⁶ O	3 079 710	98
D ₂ ¹⁷ O	3 105 930	98
D ₂ ¹⁸ O	3 131 377	98

3. táblázat. Az *ab initio* energiaszintek bizonytalansága a kevert adatbázisokban.

Molekula	PES	Energia tartomány / cm ⁻¹	Bizonytalanság / cm ⁻¹
H ₂ ¹⁶ O	PES-P	0–20000	0.2
		20000 felett	0.5
D ₂ ¹⁶ O	PES-P	0–15000	2.0
		15000–25000	5.0
		25000–30000	10.0
		30000–35000	100.0
		35000–40000	250.0
		40000 felett	500.0
D ₂ ¹⁷ O, D ₂ ¹⁸ O	PES-S	0–15000	1.0
		15000–25000	7.5
		25000–30000	15.0
		30000–35000	150.0
		35000–40000	375.0
		40000 felett	750.0

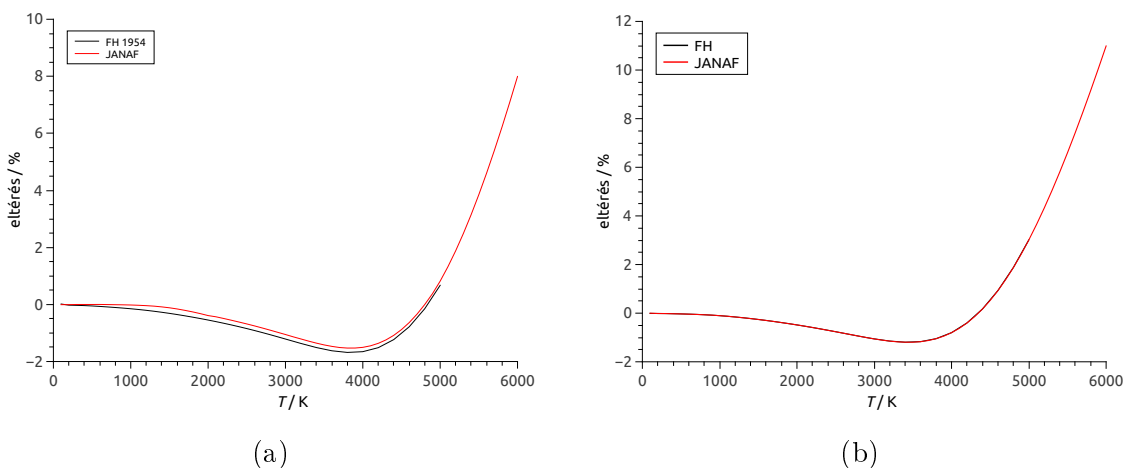
3.2. Partíciós függvény direkt összegzéses módszerrel

3.2.1. A direkt összegzéses módszer

A $Q_{\text{int}}(T)$ számítására általam írt program soronként olvassa be az energiaszinteket a bemeneti fájlból, és minden állapot esetén eltárolja egy struktúrában a hozzá tartozó energiát, J -t, és p -t. A $Q(T)$ meghatározásához adott T hőmérsékletre kiszámolom a $Q_{\text{int}}(T)$ -t. A partíciós függvényt a $(0, 6000)$ K tartományra számoltam ki, fokenként. Legyen ez a belső partíciós függvény $Q_{\text{def}}(T)$. Hasonló módon jártam el $Q'(T)$ és $Q''(T)$ esetén is. A $Q_{\text{int}}(T)$, $Q'_{\text{int}}(T)$ és $Q''_{\text{int}}(T)$ számértékéből a 2.1.2 fejezetben ismertetett képletek alapján kiszámoltam a termokémiai függvények értékét adott T hőmérsékleten, szintén a $(0, 6000)$ K tartományon, fokenként. A D_2O molekulákra számolt partíciós függvény és az izobár hőkapacitás számértékét a 4. táblázat tartalmazza 100 K-es beosztással.

3.2.2. A pontos termokémiai függvények összehasonlítása korábbi forrásokkal

A $H_2^{16}O$ és $D_2^{16}O$ molekula direkt összegzéses módszerből származó $C_p(T)$ függvényt összehasonlítottam a NIST-JANAF [33] termokémiai táblázatban (1979), illetve a Friedman és Haar által 1954-ben írt cikkben [15] található adatokkal. A százalékos eltérést a $H_2^{16}O$ molekulánál a 3a, a $D_2^{16}O$ molekulánál pedig a 3b ábra mutatja be. A [15] forrás csak 5000 K-ig tartalmaz adatokat, ezért csak addig tudtam elvégezni az összehasonlítást. Látható, hogy a két molekulánál nagyon hasonló a korábbi forrásokban található hőkapacitás adatok eltérése az itt számolt adattól. Az eltérés 4000 K-ig nem túl nagy, de utána meredeken nőni kezd.



3. ábra. Az (a) ábrán látható a $H_2^{16}O$ molekulára, a (b) ábrán pedig a $D_2^{16}O$ molekulára számolt $C_p(T)$ függvény összehasonlítása a NIST-JANAF adatbázisból, illetve a Friedman és Haar-féle táblázatból származó adatokkal.

4. táblázat. A D₂O izotopológok partíciós függvényei és hőkapacitása a hőmérséklet függvényében. A bizonytalanságokat zárójelben adjuk meg.

T/K	D ₂ ¹⁶ O		D ₂ ¹⁷ O		D ₂ ¹⁸ O	
	$Q_{\text{int}}(T)$	$C_p(T) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$Q_{\text{int}}(T)$	$C_p(T) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$Q_{\text{int}}(T)$	$C_p(T) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
100.0	203.437(3)	33.29960(1)	1230.2(2)	33.29957(1)	203.437(9)	33.29960(1)
200.0	570.081(4)	33.45369(1)	3447.5(5)	33.457(9)	570.08(1)	33.45934(2)
300.0	1048.939(6)	34.28280(1)	6344(2)	34.296(9)	1048.94(2)	34.3072(2)
400.0	1632.887(9)	35.64287(1)	9877(5)	35.664(5)	1632.89(3)	35.6830(9)
500.0	2330.08(1)	37.19546(1)	14098(9)	37.222(2)	2330.08(5)	37.247(2)
600.0	3154.99(2)	38.85311(1)	19094(13)	38.883(3)	3155.0(1)	38.914(3)
700.0	4126.10(4)	40.57268(1)	24978(19)	40.603(5)	4126.1(2)	40.639(5)
800.0	5265.34(7)	42.29091(1)	31883(25)	42.320(6)	5265.3(4)	42.358(5)
900.0	6597.7(1)	43.94572(1)	39961(32)	43.971(7)	6597.7(7)	44.011(5)
1000.0	8151.1(2)	45.49361(1)	49381(40)	45.514(7)	8151(1)	45.555(5)
1100.0	9955.8(3)	46.91201(1)	60328(48)	46.929(8)	9956(2)	46.969(4)
1200.0	12044.8(4)	48.19455(1)	73001(57)	48.208(8)	12045(2)	48.248(4)
1300.0	14453.6(6)	49.34517(1)	87615(67)	49.358(7)	14454(3)	49.395(3)
1400.0	17220.3(9)	50.37345(1)	104403(78)	50.386(7)	17220(4)	50.422(2)
1500.0	20386(1)	51.29143(1)	123611(90)	51.305(6)	20386(5)	51.339(1)
1600.0	23993(2)	52.11173(1)	145505(103)	52.128(5)	23993(7)	52.1598(7)
1700.0	28089(2)	52.84646(1)	170367(118)	52.866(3)	28089(9)	52.8959(8)
1800.0	32723(3)	53.50673(1)	198499(133)	53.529(2)	32723(10)	53.558(1)
1900.0	37949(4)	54.10245(1)	230222(150)	54.129(3)	37949(13)	54.156(2)
2000.0	43821(5)	54.64230(1)	265876(169)	54.673(4)	43821(15)	54.699(4)
2100.0	50399(7)	55.13380(1)	305824(191)	55.169(6)	50399(18)	55.194(6)
2200.0	57747(9)	55.58340(1)	350450(215)	55.622(9)	57747(22)	55.646(8)
2300.0	65931(11)	55.99663(4)	400159(242)	56.04(1)	65931(26)	56.06(1)
2400.0	75021(14)	56.37814(8)	455381(274)	56.42(2)	75021(31)	56.45(1)
2500.0	85093(18)	56.7318(2)	516570(310)	56.78(2)	85093(37)	56.80(2)
2600.0	96223(22)	57.0610(4)	584204(353)	57.11(2)	96223(43)	57.13(2)
2700.0	108496(27)	57.3681(7)	658787(402)	57.42(3)	108496(51)	57.44(3)
2800.0	121997(33)	57.655(1)	740849(461)	57.71(4)	121997(61)	57.73(3)
2900.0	136818(41)	57.924(2)	830947(530)	57.98(4)	136818(72)	58.00(4)
3000.0	153056(50)	58.175(3)	929668(613)	58.23(5)	153056(86)	58.25(5)
3100.0	170810(60)	58.409(5)	1037625(712)	58.47(6)	170810(102)	58.49(6)
3200.0	190186(74)	58.625(8)	1155461(830)	58.68(8)	190186(122)	58.71(7)
3300.0	211295(89)	58.82(1)	1283848(973)	58.88(9)	211295(146)	58.90(9)
3400.0	234251(109)	59.01(2)	1423488(1145)	59.1(1)	234251(175)	59.1(1)
3500.0	259174(132)	59.17(2)	1575115(1352)	59.2(1)	259174(209)	59.2(1)
3600.0	286189(160)	59.31(3)	1739489(1602)	59.4(1)	286189(251)	59.4(1)
3700.0	315426(193)	59.43(4)	1917406(1903)	59.5(2)	315426(302)	59.5(2)
3800.0	347020(234)	59.52(5)	2109686(2264)	59.6(2)	347020(363)	59.6(2)
3900.0	381110(283)	59.59(6)	2317183(2698)	59.6(2)	381110(436)	59.7(2)
4000.0	417841(341)	59.64(8)	2540778(3216)	59.7(2)	417841(524)	59.7(2)
4100.0	457362(410)	59.65(9)	2781380(3833)	59.7(2)	457362(628)	59.7(2)
4200.0	499827(492)	59.6(1)	3039925(4565)	59.7(3)	499827(751)	59.7(3)
4300.0	545392(589)	59.6(1)	3317376(5429)	59.6(3)	545392(897)	59.6(3)
4400.0	594220(704)	59.5(2)	3614719(6445)	59.5(3)	594220(1068)	59.5(3)
4500.0	646475(838)	59.4(2)	3932963(7634)	59.4(3)	646475(1269)	59.4(3)
4600.0	702328(995)	59.3(2)	4273139(9019)	59.3(4)	702328(1502)	59.3(3)
4700.0	761950(1177)	59.1(2)	4636295(10624)	59.1(4)	761950(1773)	59.1(4)
4800.0	825515(1389)	58.9(3)	5023498(12477)	58.9(4)	825515(2085)	58.9(4)
4900.0	893202(1632)	58.6(3)	5435830(14605)	58.6(4)	893202(2444)	58.6(4)
5000.0	965189(1912)	58.4(3)	5874383(17038)	58.4(4)	965189(2854)	58.4(4)
5100.0	1041657(2232)	58.1(4)	6340260(19809)	58.1(4)	1041657(3321)	58.0(4)
5200.0	1122789(2596)	57.7(4)	6834573(22951)	57.7(5)	1122789(3850)	57.7(4)
5300.0	1208768(3010)	57.4(4)	7358436(26500)	57.4(5)	1208768(4448)	57.3(5)
5400.0	1299777(3478)	57.0(5)	7912969(30491)	57.0(5)	1299777(5120)	57.0(5)
5500.0	1396000(4005)	56.6(5)	8499289(34963)	56.6(5)	1396000(5872)	56.5(5)
5600.0	1497619(4598)	56.2(5)	9118511(39956)	56.1(5)	1497619(6713)	56.1(5)
5700.0	1604818(5261)	55.7(6)	9771745(45512)	55.7(5)	1604818(7648)	55.6(5)
5800.0	1717777(6001)	55.2(6)	10460092(51672)	55.2(5)	1717777(8684)	55.2(5)
5900.0	1836675(6825)	54.8(6)	11184646(58481)	54.7(5)	1836675(9829)	54.7(5)
6000.0	1961691(7739)	54.3(7)	11946484(65982)	54.2(5)	1961691(11090)	54.2(5)

3.3. Partíciós függvény előállítása Laplace-transzformációval

3.3.1. Az energiaszintek eloszlása

A partíciós függvényt Laplace-transzformáció segítségével állíthatjuk elő az állapotsűrűség függvényéből. A számítás elvégzéséhez először a $\Sigma(E)$ eloszlásfüggvényt kell meghatározni, ugyanis ebből differenciálással kaphatjuk meg az állapotsűrűséget.

$$\rho(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE}. \quad (42)$$

Az eloszlásfüggvényt a $0 \text{ cm}^{-1} < E < D_0 \text{ cm}^{-1}$ tartományon állítottam elő: az $E = nd$ pontokban (d kicsi, rögzített lépésköz, pl 2 cm^{-1} , n természetes szám) kiszámoltam a függvényértéket

$$\Sigma(E) = \sum_i g_i(2J_i + 1) \quad (43)$$

szerint. Az összegzés azon i energiaszintekre vonatkozik, melyekre $E_i < E$.

Csak a kötött állapotokat vettem figyelembe, ezért ha $E > D_0$, akkor $\Sigma(E) = \Sigma(dn_{\max})$, ahol n_{\max} az a legnagyobb n , amelyre $nd < D_0$. Az $E > dn_{\max}$ esetén nem tárolom el az eloszlásfüggvény pontjait. Mivel d nagyon kicsi, nem okoz látható eltérést, hogy a dn_{\max} és az E közötti energiaszinteket nem számoljuk.

3.3.2. A sűrűségfüggvény

Az állapotsűrűséget az eloszlásfüggvény numerikus differenciálásával számíthatjuk. A sűrű mintavételezés miatt a $\Sigma(E)$ szomszédos pontjai között lineáris függvényt feltételezhetünk, és minden $E = d(n + (n + 1))/2$ pontban kiszámoljuk a függvényértéket:

$$\rho(E) = \rho(d(n + 0, 5)) = \frac{\Sigma((n + 1)d) - \Sigma(nd)}{d}. \quad (44)$$

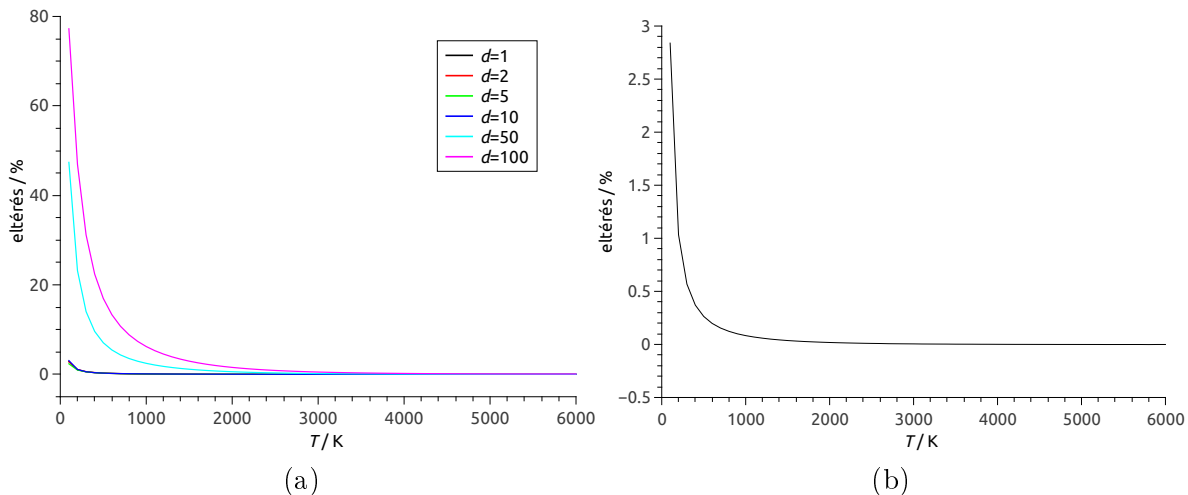
Az állapotsűrűség vektora így eggyel kevesebb tagból áll, mint az eloszlásfüggvényé. Az $E > D_0$ tartományon $\rho(E) \equiv 0$, ezért elegendő lesz majd D_0 -ig végezni az integrálást, nem is kell ezen a tartományon eltárolni a állapotsűrűséget.

3.3.3. A numerikus Laplace-transzformáció

A Laplace-transzformáció végrehajtásakor egy újabb vektort kell előállítani, amely ugyanolyan hosszú, mint a $\rho(E)$ vektora. Adott T esetén minden $E = d(n + \frac{1}{2})$ pontban kiszámoljuk a $\rho(E)e^{-Ec_2/T}$ értékét, és az integrálást trapéz módszerrel végezve megkapjuk $Q_{\text{int}}(T)$ -t.

A 4a. ábrán ábrázoltam a H_2^{16}O molekula esetén Laplace-transzformációval kapott partíciós függvény értékek százalékos eltérését a definíció szerinti számoláshoz képest, különböző lépésközökre (a D_2O izotopológok esetén nagyon hasonló az eredmény, azt nem ábrázolom). $d < 10 \text{ cm}^{-1}$ esetén gyakorlatilag ugyanúgy (és minimális hibával) fut a görbe, mint $d = 10 \text{ cm}^{-1}$ esetén, ezért ezentúl mindig $d = 2 \text{ cm}^{-1}$ -es lépésközt

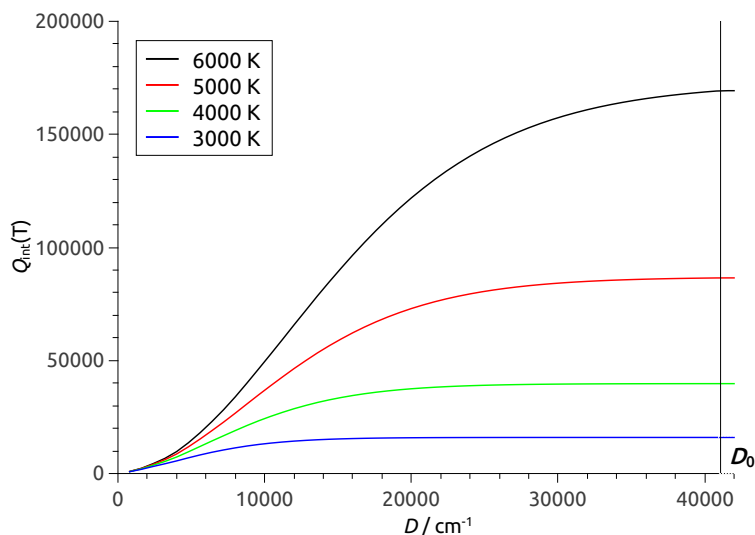
használok. A $d = 2$ esetet a 4b. ábrán ábrázoltam. Látható, hogy ez a Laplace-transzformációs módszer magas hőmérsékleten jól működik. Csupán a 600 K alatti hőmérsékleteken lesz nagy a $Q_{\text{int}}(T)$ eltérése $Q_{\text{def}}(T)$ -től, ezen a tartományon a direkt összegzéses módszert vagy más, 600 K alatt pontosabb közelítést kell alkalmazni.



4. ábra. Az (a) ábrán látható a H_2^{16}O molekulára különböző d lépésközzel számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérése $Q_{\text{def}}(T)$ -től. A $d = 10, 5, 2$ és 1 esetekhez tartozó görbék egybeesnek. A (b) ábrán a $d = 2$ lépésközökkel számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérése $Q_{\text{def}}(T)$ -től.

3.4. A $Q_{\text{int}}(T)$ hibájának és bizonytalanságának vizsgálata

A belső partíciós függvény kötött rezgési-forgási állapotokból való meghatározására a direkt összegzéses vagy a Laplace-transzformációs módszer a legalkalmasabb. A belső partíciós függvény *egzakt* értéke nem ismert, de fontos, hogy megbecsüljük az egyes módszerekkel számolt $Q_{\text{int}}(T)$ bizonytalanságát. A $Q_{\text{int}}(T)$ bizonytalanságának négy fő forrása lehet [23]. Első és legnagyobb hatású a disszociációs határhoz közeli energiaszintek számának bizonytalansága. Ez természetesen a magas T értékeknél válik különösen fontossá. Második az egyes energiaszintek bizonytalansága. Harmadik az elektronikusan gerjesztett állapotok és a nemkötő állapotok járuléka, vagy az ezek elhanyagolásából eredő hiba. A nemkötő állapotok járulékát a Laplace-transzformáció ((29) kifejezés) segítségével határozhatjuk meg [23]. Ez a járulék szintén a magas hőmérsékleti tartományon válik fontossá, és különösen olyan molekuláknál, ahol kis energiánál van a disszociációs határ. A bizonytalanság negyedik forrása a fizikai állandók bizonytalansága, de ennek csak a H_2^{16}O esetén van hatása 3000 K alatti hőmérsékleten [23], a D_2O molekulák az esetén elhanyagolható [30], ezért a többi hiba mellett ezt nem vizsgálom.

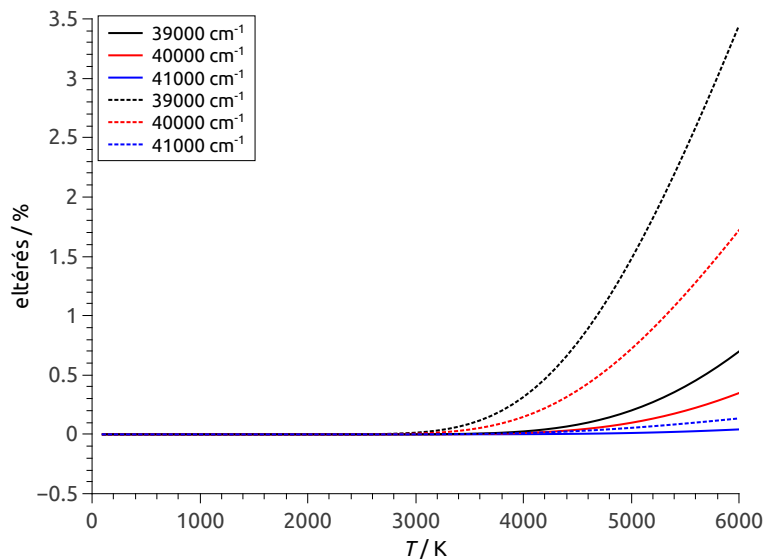


5. ábra. A H_2^{16}O molekula $E_i < D$ energiájú állapotaiból direkt összegzéssel számolt $Q_{\text{int}}(T)$, különböző hőmérsékleteken

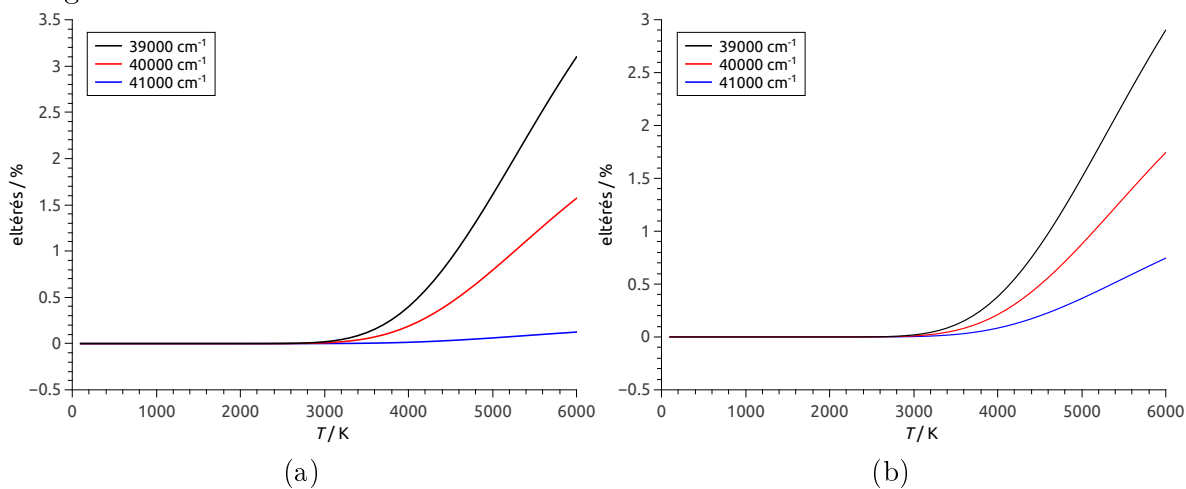
3.4.1. A felhasznált energiaszintek számából adódó bizonytalanság H_2^{16}O molekula esetén

Az *ab initio* energiaszinteket tartalmazó adatbázisban megjelenhetnek a D_0 disszociációs határ feletti energiaszintek is, de én csak a kötött állapotokat vettem figyelembe. A 5. ábrán ábrázoltam a H_2^{16}O molekula D levágási határnál kisebb energiájú állapotaiból direkt összegzéssel számolt $Q_{\text{int}}(T)$ értékét a D függvényében különböző hőmérsékletekre [23]. Látható hogy, alacsonyabb hőmérsékleteken ($T \leq 4000$ K) nem szükséges minden energiaszint ismerete konvergens partíciós függvény kiszámításához. Magasabb hőmérsékleten viszont nagyobb eltérést okoz az, ha nem tudjuk pontosan a disszociációs határt, és emiatt kihagyunk bizonyos számú kötött állapotot mintha nemkötő állapotokat is kötöttként kezelünk.

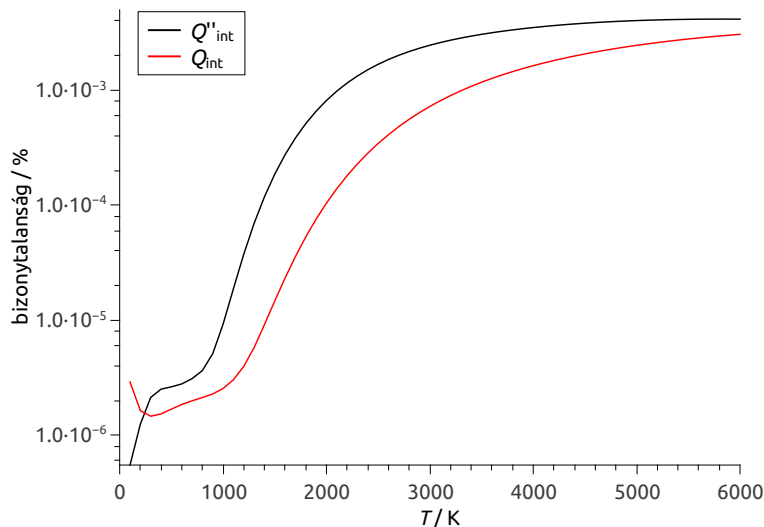
Az 6. ábrán adom meg a H_2^{16}O molekula $D = 39000 \text{ cm}^{-1}$, $D = 40000 \text{ cm}^{-1}$ és $D = 41000 \text{ cm}^{-1}$ alatti energiaszintjeiből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ és $Q''_{\text{int}}(T)$ függvényeinek eltérését a disszociációs határig levő energiaszintekből számolt adatoktól [23]. A 7. ábrán pedig ábrázoltam a H_2^{16}O és a D_2^{16}O molekula különböző D levágási határok alatti energiaszintjeiből számolt $C_p(T)$ függvényeinek eltérését a disszociációs határig levő energiaszintekből számoltaktól. Ezen ábrákon látható, hogy a $Q''_{\text{int}}(T)$ és $C_p(T)$ értékét sokkal jobban befolyásolja az energiaszintek száma, mint a $Q_{\text{int}}(T)$ értékét, és emiatt nagyon fontos, hogy pontosan ismerjük a disszociációs határt és ne hagyjunk ki kötött állapotokat a direkt összegzésből.



6. ábra. A H_2^{16}O molekulára különböző levágási határok esetén számolt $Q_{\text{int}}(T)$ (folytonos vonallal) és $Q''_{\text{int}}(T)$ (pontozott vonallal) eltérése a disszociációs határig levő energiaszintekből számolt adatoktól.



7. ábra. A H_2^{16}O esetén ((a) ábra) illetve a D_2^{16}O esetén ((b) ábra) különböző levágási mellett esetén számolt $C_p(T)$ eltérése a disszociációs határig levő energiaszintekből számolt adatoktól.



8. ábra. A $Q_{\text{int}}(T)$ és a $Q''_{\text{int}}(T)$ energiaszintekből adódó bizonytalansága a H_2^{16}O esetén, az A) módszerrel számolva.

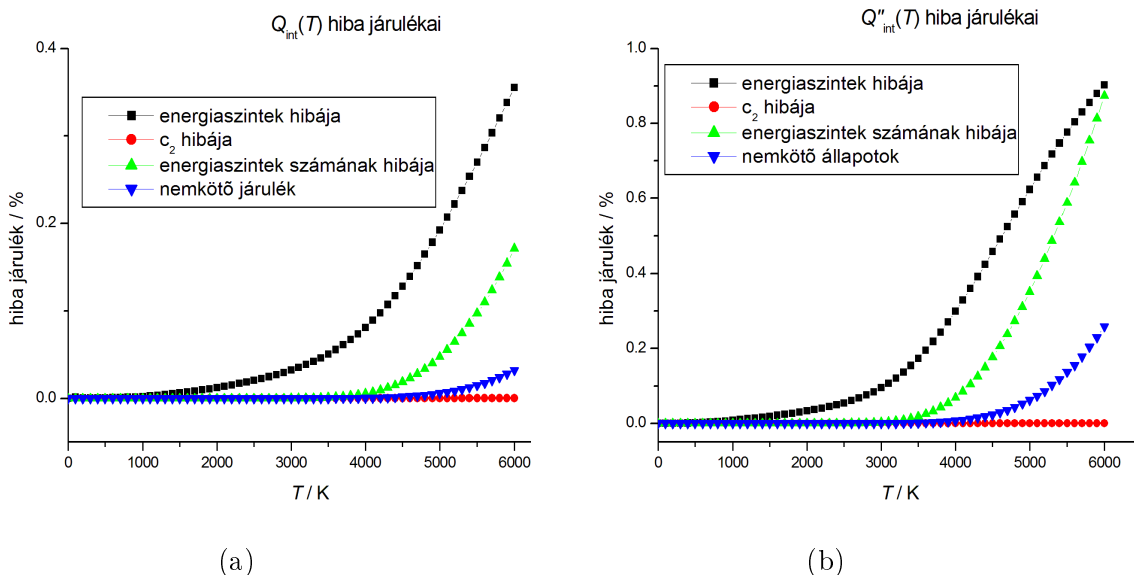
3.4.2. Az energiaszintekből származó bizonytalanság a H_2^{16}O molekula esetén

A kevert adatbázisban minden energiaszinthez hozzárendeltük annak bizonytalanságát. Az energiaszintekből adódó bizonytalanságnak H_2^{16}O esetén viszonylag kis szerepe van, ugyanis ott a nagy energiájú állapotok bizonytalansága is nagyon kicsi ($0,5 \text{ cm}^{-1}$). A D_2O molekuláknál viszont az energiaszintek bizonytalansága egészen nagy is lehet, ezért itt ez a partíciós függvény bizonytalanságának fő forrása. Az energiaszintekből adódó bizonytalanságot két egyszerű módszerrel vehetjük figyelembe [23]: A módszer) minden energiaszinthez hozzáadjuk illetve levonjuk a saját bizonytalanságát, így megkapjuk az adott mennyiség, pl. $Q_{\text{int}}(T)$ vagy $C_p(T)$, két extrémumát, és ebből számolunk bizonytalanságot; B módszer) a Gauss-féle hibaterjedési képlettel kiszámoljuk az adott mennyiség bizonytalanságát. A 8. ábrán látható a $Q_{\text{int}}(T)$ és a $Q''_{\text{int}}(T)$ energiaszintekből adódó bizonytalansága a H_2^{16}O molekula esetén, az A) módszerrel számolva. A B) módszer hasonló eredményeket ad [23]. A 7. és 8. ábrák tanulsága, hogy sokkal fontosabb az energiaszint-készlet teljessé tétéle, semmint a egyes energiaszintek pontos megismerése.

3.4.3. A D_2O partíciós függvényének bizonytalansága

Ábrázoltam a D_2O molekulára a $Q_{\text{int}}(T)$ és $Q''_{\text{int}}(T)$ bizonytalanságának négy fő forrását (9. ábra). Látható, hogy a D_2O partíciós függvényének bizonytalanságának két fő forrása az energiaszintek bizonytalansága és a disszociációs hatás közelében található energiaszintek számának bizonytalansága [30]. A nemkötő állapotok hatása a H_2^{16}O molekulánál és D_2O molekuláknál abszolút értékben kb. ugyanannyi, viszont relatíve kisebb lesz a D_2O molekuláknál. A D_2O esetén az egyes energiaszintek bizonytalansága sokkal nagyobb, mint a H_2^{16}O molekulánál, ezért ez a D_2O partíciós függvényének

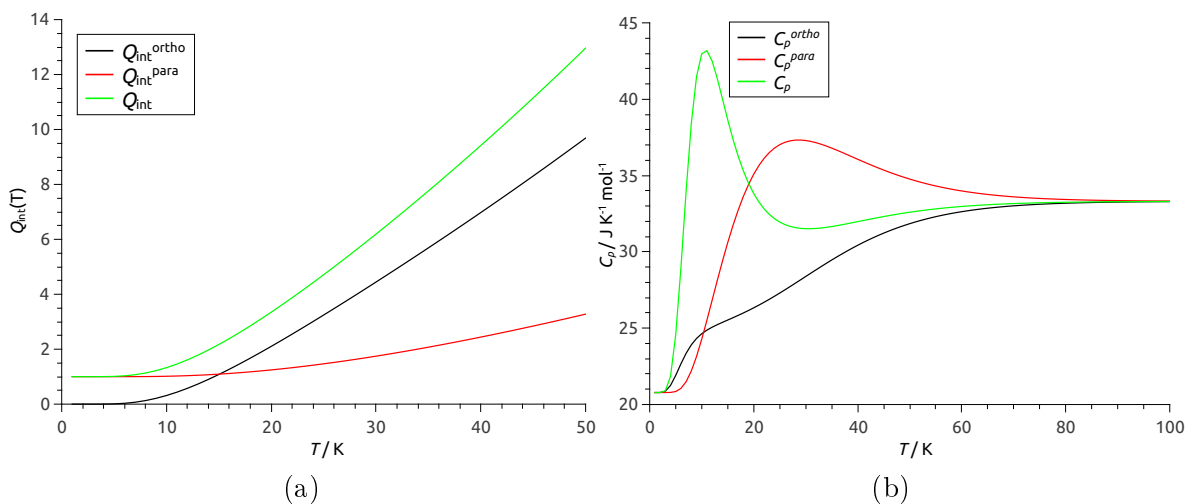
egyik fő forrása, ami mellett a nemkötő állapotok járulékból eredő bizonytalanság elhanyagolható. Ugyanez mondható el a fizikai állandók bizonytalanságának járulékaról is. Ezért sem a fizikai állandók, sem a nemkötő állapotok járulékát nem vettem figyelembe a D_2O molekulák partíciós függvényének meghatározása során.



9. ábra. A D_2O molekula esetén a $Q_{\text{int}}(T)$ ((a) ábra) illetve a $Q''_{\text{int}}(T)$ ((b) ábra) függvényének bizonytalanságának négy fő forrása.

3.5. Alacsony hőmérsékleti tulajdonságok

Érdekes megvizsgálni a belső partíciós függvényt és más termokémiai függvényeket alacsony hőmérsékleten is. A $H_2^{16}O$ *ortho* és a *para* alacsonyabban fekvő energiaszintjei nem esnek egybe, ezért a termokémiai függvények is kissé eltérőek lesznek a két spin izomerre. Az *ortho* és a *para* spin izomerek csak magasabb hőmérsékleten vannak egyensúlyban. Alacsony hőmérsékleten, ahol az egymásba alakulásuk gátolt, nem alakul ki egyensúly, hanem a magspin hőmérsékletnek megfelelő keveréket alkot a két spin izomer. Ugyanez a jelenség látható a H_2 molekula esetén is [8]. Ábrázoltam a $H_2^{16}O$ molekulára csak *ortho* energiaszintekből illetve csak *para* energiaszintekből számolt $Q_{\text{int}}^{\text{ortho}}(T)$ és $Q_{\text{int}}^{\text{para}}(T)$ függvényeket és az egyensúlyi $Q_{\text{int}}^{\text{eq}}(T)$ partíciós függvényt (10a), ahol definíció szerint $Q_{\text{int}}^{\text{eq}}(T) = 1 \cdot Q_{\text{int}}^{\text{eq}}(T) + 3 \cdot Q_{\text{int}}^{\text{ortho}}(T)$. Látszik, hogy a 10 K alatti hőmérsékleten a *para* állapotok határozzák meg a partíciós függvényt. Ábrázoltam a $C_p^{\text{ortho}}(T)$ és $C_p^{\text{para}}(T)$ izobár hőkapacitás függvényeket és az egyensúlyi $C_p(T)$ függvényt (10b). Látszik, hogy az *ortho* és a *para* állapotokból számolt izobár hőkapacitás függvények csak 80 K felett válnak egyenlővé, 80 K alatt eltérőek.



10. ábra. (a) ábra: az *ortho*- H_2^{16}O , a *para*- H_2^{16}O és az egyensúlyi spin izomer összetételű H_2^{16}O molekulák partíciós függvénye 50 K alatti hőmérsékleten. (b) ábra: az *ortho*- H_2^{16}O , a *para*- H_2^{16}O és az egyensúlyi spin izomer összetételű H_2^{16}O molekulák izobár hőkapacitása 100 K alatti hőmérsékleten.

4. Közelítő módszerek a $Q_{\text{int}}(T)$ számolására

Amint azt bemutattam, nagyon pontos hőmérsékletfüggő partíciós függvényt tudunk előállítani a hibrid adatbázisban található energiaszintekből a direkt összegzéses vagy a Laplace-transzformációs módszer felhasználásával. Ebből pedig nagy pontossággal kiszámíthatók a megkívánt termokémiai függvények. Ugyanakkor a magas energia tartományon is pontos *ab initio* energiaszintek kiszámolásához szükséges potenciális energiafelület létrehozása nagyon hosszú időt vehet igénybe, másrészt a rezgési-forgási energiaszinteket kiszámoló program is több hónapig fut még szuperszámítógépeken is. Jó lenne valamilyen közelítő módszert találni, amivel kevesebb energiaszintből is elég pontos $Q_{\text{int}}(T)$ -et előállítani (legyen az a cél, hogy az eltérés $Q_{\text{def}}(T)$ -től legfeljebb 1 %). Másik fontos érv emellett az, hogy sok más molekula esetén a potenciális energiafelület nem elég pontos, ezért csak a kis energiájú energiaszinteket lehet kiszámolni, illetve a felület nem áll rendelkezésre az első disszociációs határ közelében. Ekkor valamilyen közelítő módszerrel kell a partíciós függvényt kiszámolni, és szeretnénk megbecsülni a közelítő módszer által okozott hibát. A következőkben három közelítő módszert mutatok be.

4.1. Szimmetriablokkokra bontás

Hasonlítsuk össze a különböző szimmetriablokkokba tartozó állapotokból előállított eloszlásfüggvényeket. Azt találtam, hogy a H_2^{16}O esetén a négy blokkra számolt $\Sigma(E)$ jó egyezést mutat. $E = 20000 \text{ cm}^{-1}$ felett az eltérés kisebb, mint 0,5%, $10000 \text{ cm}^{-1} < E < 20000 \text{ cm}^{-1}$ tartományon kisebb, mint 1,0%, $E = 10000 \text{ cm}^{-1}$ alatt nagyobb, akár 10%-os eltérések is előfordulnak, de ez magas hőmérsékleten nem okoz

szignifikáns hibát a $Q_{\text{int}}(T)$ számolásánál.

A direkt összegzéses módszerrel számoltam $Q_{\text{int},1+3}(T)$ partíciós függvényt a $p = 1$ és 3 blokkokból. Ekkor $Q_{\text{int}}(T) = 2Q_{\text{int},1+3}(T)$, hogy figyelembe vegyük a $p = 2$ és 4 blokkokat is. Így az összes energiaszintnek kb. a feléből jó eredményt lehet kapni. Viszont az energiaszintek kb. negyede is elegendő, ha csak a $p = 1$ blokkból számolunk direkt összeg módszerrel $Q_{\text{int},1}(T)$ partíciós függvényt. Felhasználva, hogy egyensúlyban az *ortho* ($p = 3$ vagy 4) és *para* ($p = 1$ vagy 2) állapotok aránya 3:1, $Q_{\text{int}}(T) = 8Q_{\text{int},1}(T)$. A 11a. ábrán ábrázoltam a $p = 1$ és 3 illetve a $p = 1$ blokkokból számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérését $Q_{\text{def}}(T)$ -től. Az ábrán látható, hogy nagyon kicsi az eltérés, és a két görbe egybeesik. Ez alapján elegendő a $p = 1$ blokkba tartozó energiaszinteket felhasználni ahhoz, hogy pontos $Q_{\text{int}}(T)$ függvényt kapjunk.

A D_2O esetén a $p = 1$ energiaszintekből analóg módon a direkt összegzéses módszert használva számoltam $Q_{\text{int},1}(T)$ partíciós függvényt. Az így kapott partíciós függvény eltérése a $Q_{\text{def}}(T)$ -től gyakorlatilag nulla volt, tehát itt is használhatjuk ezt a módszert. Fontos megjegyezni, hogy bár bármely blokk alapján közelíthetjük a partíciós függvényt, de figyelni kell arra, hogy a felhasznált blokk tartalmazza a legalacsonyabb (definíció szerint 0.0 energiával rendelkező) energiaszintet.

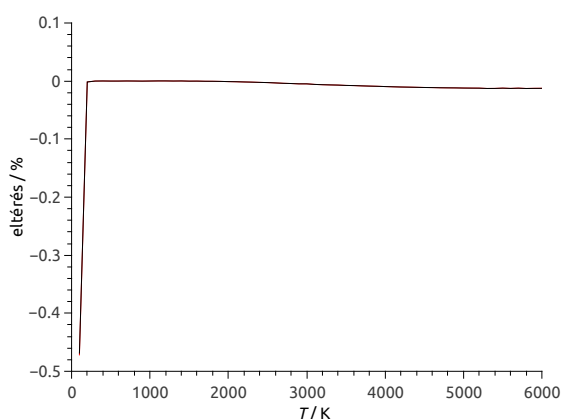
4.2. Forgások figyelembe vétele RR modellel

A belső partíciós függvény felbontható a $Q_{\text{vib}}(T)$ rezgési és a $Q_{\text{rot}}(T)$ forgási partíciós függvény szorzatára. A $J = 0$ energiaszintek a forgásmentes állapotokhoz tartoznak. A $H_2^{16}O$ molekula esetén a $Q_{\text{vib}}(T)$ függvényt az *ab initio* rezgési energiaszintekből direkt összegzéses módszerrel számolva, a $Q_{\text{rot}}(T)$ -ot pedig a (27) képlet szerint közelítve, az így kapott partíciós függvény eltérését a Q_{def} -től a 11b. ábra mutatja. Ezzel a megközelítéssel elegendő a $J = 0$ energiaszintek ismerete nagy pontosságú kvantumkémiai számításokból, ami még négyatomos molekulákra is megfelelően gyorsan elvégezhető. Viszont a 11b. ábra tanulsága szerint, bár az RRHO-nál jobb közelítést kapunk, de magasabb hőmérsékleten $Q_{\text{int}}(T)$ nem elég pontos.

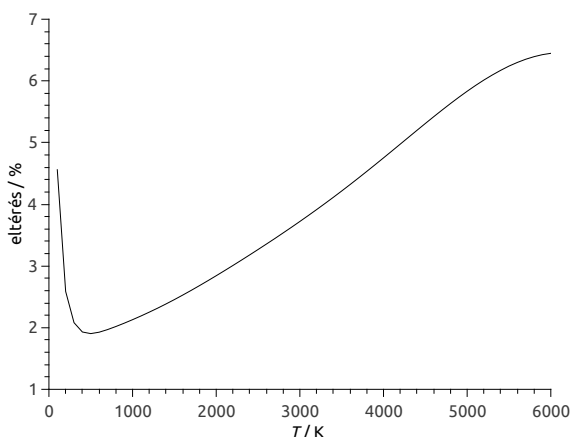
4.3. Az eloszlásfüggvény extrapolációja

Felmerül a kérdés, hogy kaphatunk-e elegendően pontos partíciós függvényt akkor, ha az energiaszinteknek csak egy kis részét ismerjük, ebből készítünk eloszlásfüggvényt, és az eloszlásfüggvény maradék részét valamilyen módon extrapolációval számoljuk ki.

Tegyük fel, hogy ismerjük a $H_2^{16}O$ összes energiaszintjét 15000 cm^{-1} -es levágási határig. A 15000 cm^{-1} -ig található az egyedi energiaszintek kb. 3%-a. A D_2O izotopológok esetén a levágási határ 16000 cm^{-1} volt, hogy itt is az energiaszintek aránya ugyanannyi legyen, mint a $H_2^{16}O$ -nál. Ha elhagyjuk a levágási határ feletti energiaszinteket, és úgy számoljuk ki a partíciós függvényt $T = 6000 \text{ K}$ -en, akkor a valódi adathoz képest kb. 50%-kal kisebb értéket kapunk. Az a cél, hogy a levágási határ alatti energiaszintekből extrapoláció felhasználásával minél kisebb hibával ki tudjuk számolni a partíciós függvényt magas hőmérsékletekre.



(a)



(b)

11. ábra. Mindkét ábrán a H_2^{16}O -ra vonatkozó számolások láthatóak. Az (a) ábrán látható a $p = 1$ és 3 blokkokból számolt $Q_{\text{int}}(T)$ és az $p = 1$ blokkból számolt $Q_{\text{int}}(T)$, a (b) ábrán pedig a $Q_{\text{vib}}(T)$ függvényt direkt összegzéssel, a $Q_{\text{rot}}(T)$ függvényt a merev rotátor közelítés szerint számolva kapott $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérése a direkt összegzéssel számolt $Q_{\text{def}}(T)$ -től. Az (a) ábrán a két görbe egybeesik.

A levágási határ alatti energiaszintekből kiszámoltam az eloszlásfüggvényt a 3.3.1 fejezetben leírt módon, és az így kapott görbére (vagy annak valamilyen transzformáltjára) különböző függvényeket illesztettem. Az eloszlásfüggvény pontjait a levágási határ és a disszociációs határ közötti tartományon úgy generáltam, hogy az illesztett függvényekbe (vagy transzformáltjukba) behelyettesítettem a megfelelő nd értékeket, a levágási határ alatti tartományon pedig meghagytam az illesztés alapjául szolgáló pontokat. Az így kapott $\Sigma(E)$ függvényből pedig szerint számoltam $Q_{\text{int}}(T)$ -t, majd vizsgáltam az eredmény eltérését a definíció szerint számolt $Q_{\text{def}}(T)$ partíciós függvénytől.

Ezen közelítő módszer legnagyobb nehézségét az jelenti, hogy nem tudjuk, hogy milyen függvénnyel kellene extrapolálni. Számos függvényt kipróbáltam, amelyeket a következőkben mutatok be. Bizonyos extrapoláló függvények extrém viselkedést mutatnak, pl. csökkenővé válnak vagy túl meredeken nőnek az extrapolálandó tartományon belül, és ezért nem alkalmasak az eloszlásfüggvény közelítésére. Az ilyen extrémén viselkedő függvényeket az esetek nagy részében fel tudjuk ismerni, a nem extrémén viselkedő de elég rossz közelítést adó függvényeket viszont nem. Ezért érdemes megadni valamilyen alsó és felső korlátot az eloszlásfüggvényre, pl. az alsó korlát lehet az RRHO energiaszintekből számolt eloszlásfüggvény, a felső korlát pedig ennek a kétszerese.

A mind a H_2^{16}O molekulánál, mind a D_2O -nál ugyanazokat az extrapoláló függvényeket próbáltam ki. Az extrapolálási eljárást csak a H_2^{16}O -ra részletezem, a D_2O izotopológoknál csak az eredményt közlöm.

4.3.1. Extrapoláló függvények

Legyen $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$, az N pontból álló extrapolálandó pontsor, melyet az $f(x)$ függvénnyel extrapolálunk. Az extrapoláció jóságát jellemezhetjük egy X számmal,

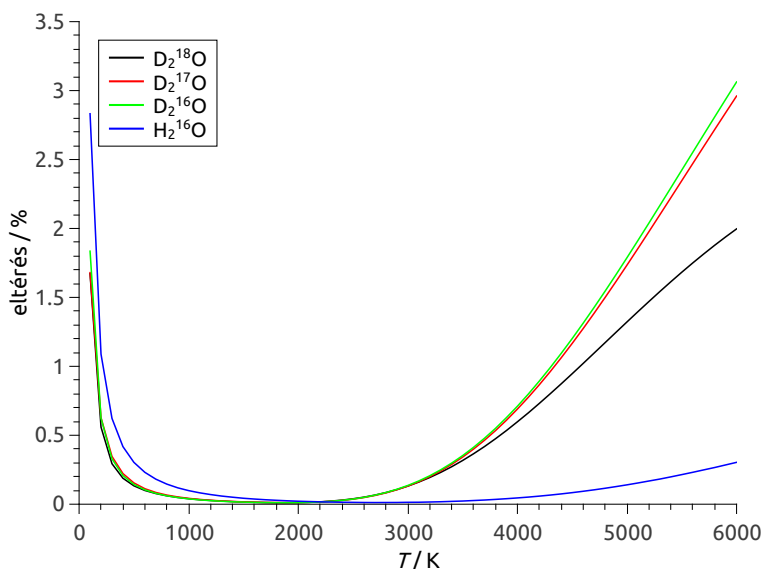
$$X = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2. \quad (45)$$

Minél kisebb az X , annál jobb az extrapoláció. Ez alkalmas a függvényillesztés jóságának jellemzésére is, csak akkor az illesztés alapját képező pontokra végezzük a számolást.

A NASA-szerű polinomok

$$\ln(\Sigma(E)) = \sum_{i=1}^k a_i (\ln(E))^i \quad (46)$$

Ábrázoltam $\ln(\Sigma(\ln(E)))$ -t, és az így kapott görbére különböző k fokszámú polinomokat illesztettem. Ennek a módszernek az az előnye, hogy kis tartományra kell extrapolálni ($9,62 < \ln(E) < 10,62$) és az extrapolálandó pontsor közel lineáris. A H_2^{16}O és a D_2^{18}O esetén legjobb extrapoláló a hatodfokú polinom volt, a D_2^{16}O és D_2^{17}O molekuláknál a negyedfokú. Az ezekből kapott $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérését a $Q_{\text{def}}(T)$ -től a 12. ábra mutatja. A $\ln(\Sigma(\ln(E)))$ görbe eleje töredezett, ezért elvégeztem az illesztést az $\ln(E) = 6$ előtti pontok kihagyásával is, de az eredmény rosszabb lett, mint az összes pontra való illesztéskor. Ezen közelítő módszer hátránya, hogy nincs egyértelmű összefüggés k értéke és az extrapoláció jósága között.



12. ábra. A H_2^{16}O és a D_2^{18}O esetén hatodfokú, a D_2^{16}O és D_2^{17}O esetén negyedfokú NASA-szerű polinomból számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérését a $Q_{\text{def}}(T)$ -től.

Exponenciális függvény és polinom szorzata

$$\Sigma(E) = \left(\sum_{i=1}^k a_i E^i \right) e^{bE} = P(E)e^{bE} \quad (47)$$

A következőkben a H_2^{16}O molekulára részletezem a számolást. Az illesztésnél sokféle kezdőértéket adtam a paramétereknek, és olyan paramétereket kerestem, amelyeknél $b > 0$ (az exponenciális jelleg miatt), $P(E)$ az $E \in [15000, 41100]$ tartományon monoton növekvő és a legnagyobb fokszámú tag együtthatója is pozitív. A lineáris és a nemlineáris paraméterbecslést szét kell választani. Ha ezt nem tesszük, akkor nehéz jó extrapoláló függvényt találni, mert a paraméterek becsült értéke nagyon függ a kezdőértéktől. Ennek az az oka, hogy a legkisebb négyzetek módszerét használva a nemlineáris paraméter miatt az X -nek több lokális minimuma is van. Ezért szét kell választani a lineáris és a nemlineáris paraméterbecslést. Különböző rögzített b értékek esetén elvégeztem a becslést a polinom együtthatóira. Ekkor az X -nek egy darab minimuma van csak, és így az illesztés eredménye nem függ a paraméterek kezdőértékétől.

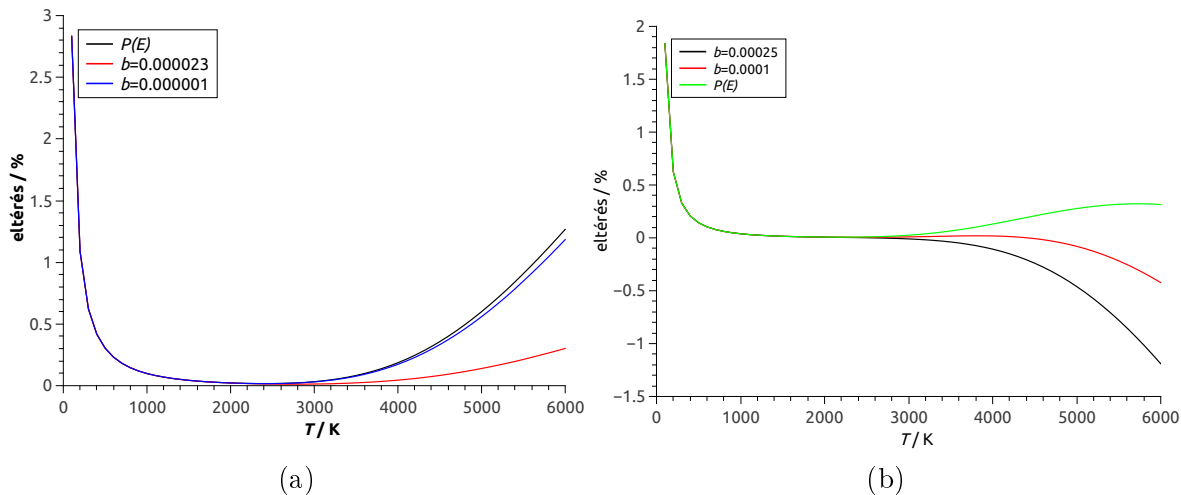
A b értéke jelentősen befolyásolja az eredményt, ezért megszorítást kell keresni b -re. Vizsgáljuk a $P(E)e^{bE}$ függvény két határesetét: a $P(E)$ (tisztá polinom) és az $a_0 e^{bE}$ (tisztá exponenciális) esetet. Az találjuk, hogy az exponenciális függvény nem jó az eloszlásfüggvény extrapolálására. A $P(E)$ függvény viszonylag jónak bizonyul, ezért az olyan függvények jók, ahol b kicsi.

Először a $0,0000015 \leq b \leq 0,00015$ tartományt vizsgáltam (ennél nagyobb b nem volt alkalmas), a $b = 0,0000015n$ ($1 \leq n \leq 100$ n egész szám) pontokra kiszámoltam az X és R^2 (determinációs együttható, a $0 \text{ cm}^{-1} < E < 15000 \text{ cm}^{-1}$ pontokra) értékét. A polinom ötödfokú volt, az ennél nagyobb fokszámú polinomok az ötödfokú esetet adták vissza. Az R^2 értéke mindig egyhez közeli ($0,999998 \leq R^2$), tehát az illesztés minden b -re jó. (R^2 itt nem mond semmit az extrapolációról, a nem a legjobban illeszkedő függvény is lehet jó extrapoláló.)

Az X abszolút minimuma $b = 0,000023$ -nál van. A $b = 0,000023$ -ból kapott extrapolált eloszlásfüggvény felhasználásával számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérését $Q_{\text{def}}(T)$ -től a 13a. ábra mutatja.

Kérdés, hogy találhatunk-e elég jól extrapoláló függvényt az extrapolálandó pontok ismerete nélkül is. Adott b esetén keressük meg azt a legnagyobb k -t, amire $P(E)$ még nem a kisebb fokszámú eseteket adja vissza. Ha $0,000001 \leq b \leq 0,000026$, akkor ötödfokú, ha $0,000026 < b \leq 0,000055$, akkor negyedfokú, és ha $0,000055 < b \leq 0,0001$, akkor harmadfokú polinom elegendő. A negyedfokú és a harmadfokú tartományon a $P(E)$ fokszámának növelése nem javítja az extrapolációt, mert túl nagy az exponenciális tag hatása, ezért mondhatjuk, hogy ez durva becslés. Nincs értelme kicsi b -re hatodfokú polinomot keresni, hogy ötödfokú polinomnál finomabb becslést adjon, mert a tiszta polinom esetben is elég volt $k = 5$. Az ötödfokú tartomány minden tagja és a $P(E)$ is elég jó extrapoláló függvény. A $b = 0,000001, b = 0,000023$ esetekből és a $P(E)$ -ből számolt partíciós függvény eltérését a Q_{def} -től a 13a. ábra mutatja.

A D_2O molekulákra elvégezve a H_2^{16}O -ra leírt eljárást, hasonló eredményre jutunk.



13. ábra. Az (a) ábrán látható a H_2^{16}O molekula, a (b) ábrán pedig a D_2^{16}O molekula esetén a különböző b értékekből és a $P(E)$ -ből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ eltérése a Q_{def} -től.

A 13b, 14a és a 14b ábrákon ábrázoltam a $b = 0,000001$, $b = 0,000025$ esetekből és a $P(E)$ -ből számolt partíciós függvény eltérését a Q_{def} -től.

Az exponenciális függvény és polinom szorzatát használó közelítés akkor ad jó eredményt, ha rögzítjük a b értékét és a lineáris paraméterbecslésre vezetjük vissza a problémát. A b értéke kicsi kell hogy legyen ($0 \leq b \leq 0.000025$), amely magában foglalja a tiszta polinom határesetet is.

4.3.2. Illesztés $\ln \Sigma(E)$ -re

Ábrázoltam $\ln \Sigma(E)$ -t, és az alábbi hat lehetséges függvényt illesztettem rá:

$$f_1(E) = aE^{1/2} + bE^{1/4} + cE^{-1} + dE^{-2} + EE^{-3} \quad (48)$$

$$f_2(E) = aE^{1/3} + bE^{1/4} + cE^{-5} \quad (49)$$

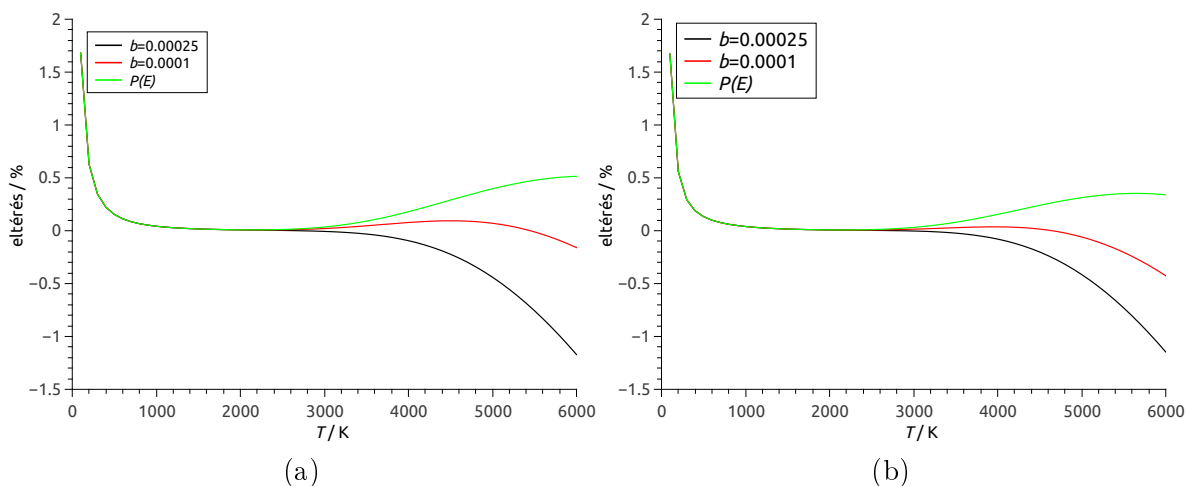
$$f_3(E) = aE^{1/3} + bE^{1/4} + cE^{-6} \quad (50)$$

$$f_4(E) = aE^{1/4} + bE^{1/8} + c(\ln E)^{-1} + d(\ln E)^{-2} \quad (51)$$

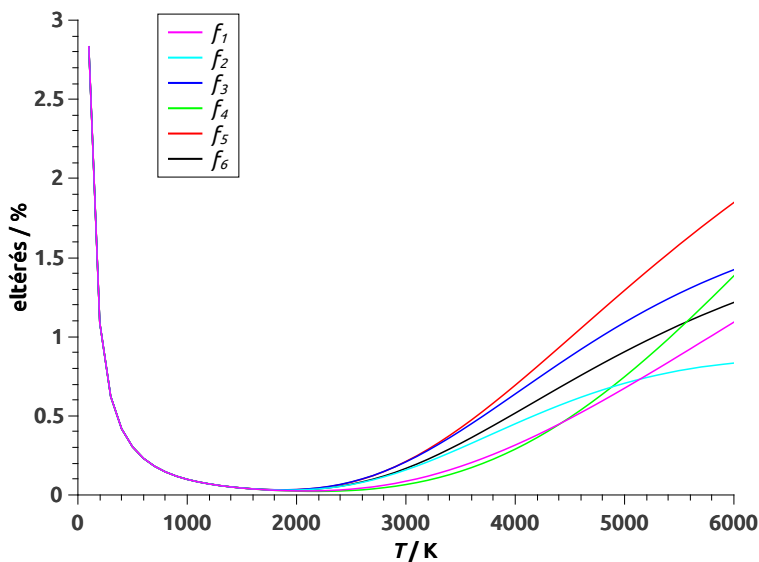
$$f_5(E) = aE^{1/4} + bE^{1/8} + cE^{-4} \quad (52)$$

$$f_6(E) = aE^{1/4} + bE^{1/5} + cE^{-4} \quad (53)$$

Ezen függvények a H_2^{16}O molekulánál nem extrapolálnak olyan jól, mint az előző bekezdésben leírtak, viszont az illesztés eredménye nem függ paraméterek kezdőértékétől és a függvényalakban való kisebb módosítás sem befolyásolja szignifikánsan az eredményt. Az H_2^{16}O molekula esetén eltérés Q_{def} -től a 15. ábrán látható. A D_2O molekulánál ezen függvények nem adnak elég jó eredményt. A legjobbnak az $f_2(E)$ függvény bizonyult, az ebből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ százalékos eltérése Q_{def} -től a 16. ábrán található.



14. ábra. Az (a) ábrán látható a $D_2^{17}O$ molekula, a (b) ábrán pedig a $D_2^{18}O$ molekula esetén a $b = 0,000001, b = 0,000025$ esetekből és a $P(E)$ -ből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ eltérése a Q_{def} -től.

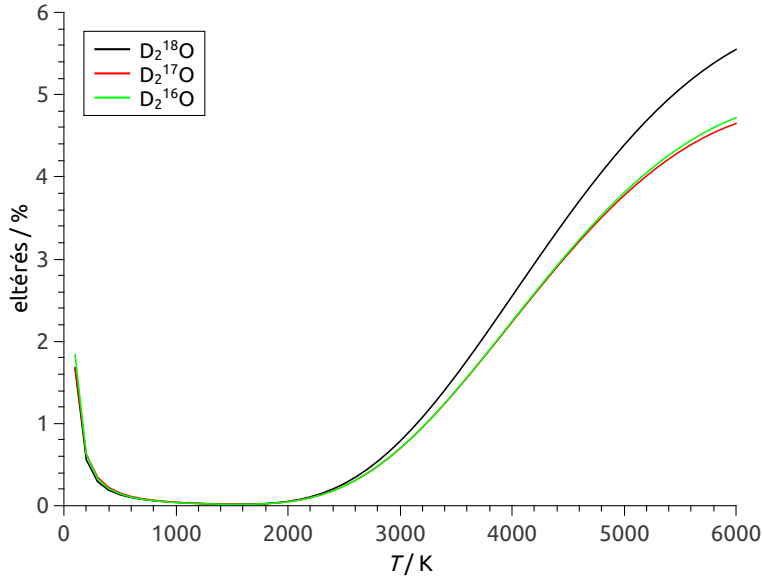


15. ábra. A $H_2^{16}O$ esetén az $f_1(E) - f_6(E)$ függvényekből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ eltérése $Q_{\text{def}}(T)$ -től.

5. A $H_2^{16}O$ molekula *ab initio* energiaszintjeinek statisztikus jellemzése

5.0.3. A szomszédos energiaszintek távolságának eloszlása

Ha már rendelkezésre állnak az *ab initio* energiaszintek, érdemes az NNS eloszlást tanulmányozni, mert feltételezhetően érdekes dolgokat tudhatunk meg a molekuláris



16. ábra. A D_2O molekulák esetén az $f_2(E)$ -ből számolt $Q_{\text{int}}(T)$ ((b) ábra) eltérése $Q_{\text{def}}(T)$ -től.

rendszer dinamikai viselkedéséről. Ennek megfelelően részletesen vizsgáltam a $H_2^{16}O$ molekula *ab initio* energiaszintjei esetén a szomszédos energiaszintek távolságának eloszlását.

Legyenek az energiaszintek energia szerinti növekvő sorrendben. Ekkor az $s = E_{i+1} - E_i$ két szomszédos energiaszint távolsága az energiájuk különbségét jelenti, míg $\bar{s} = (E_{i+L} - E_{i-L}) / (2L + 1)$ az s lokális átlaga, ahol L tetszőleges pozitív egész szám. Feladatom a $t = s / \bar{s}$ hányados eloszlásának[34] vizsgálata. A lokális átlaggal való osztás azért szükséges, hogy az NNS átlaga egy legyen:

$$t = \frac{s}{\bar{s}} = \frac{(E_{i+1} - E_i)(2L + 1)}{E_{i+L} - E_{i-L}} \quad (54)$$

Az t eloszlásának vizsgálatához az energiaszinteket szét kellett válogatni p értéke alapján négy blokkba. Ennek az az oka, hogy az *ortho* és *para* energiaszintek nem keveredhetnek. Az energiaszinteket E szerint növekvő sorba kell rendezni. Az egyforma p -hez tartozó, növekvő sorban levő energiákat egy h elemből álló vektorban tároltam. Majd létrehoztam még egy vektort, ahol kiszámoltam a t értékeket. Ez a vektor a lokális átlagok miatt $h - 2L - 1$ elemből áll. A $W(t)$ eloszlásfüggvényhez minden $nd \leq 100$ értékre ($d = 0, 01$, n természetes szám) megsámoltam a t vektor azon elemeit, amelyek kisebbek, mint nd , majd az így kapott függvényértékeket elosztottam $(h - 2L - 1)$ -gyel, hogy az eloszlásfüggvény maximuma 1 legyen. A $W(t)$ vektora n_{max} hosszú, ahol n_{max} az a legkisebb n , amelynél $W(t) = 1$. Elég volt $nd \leq 100$ -ig végezni a számolást, és a $d = 0, 01$ elegendően jó felbontás, ugyanis minden kipróbált L esetén $n_{\text{max}}d < 10$.

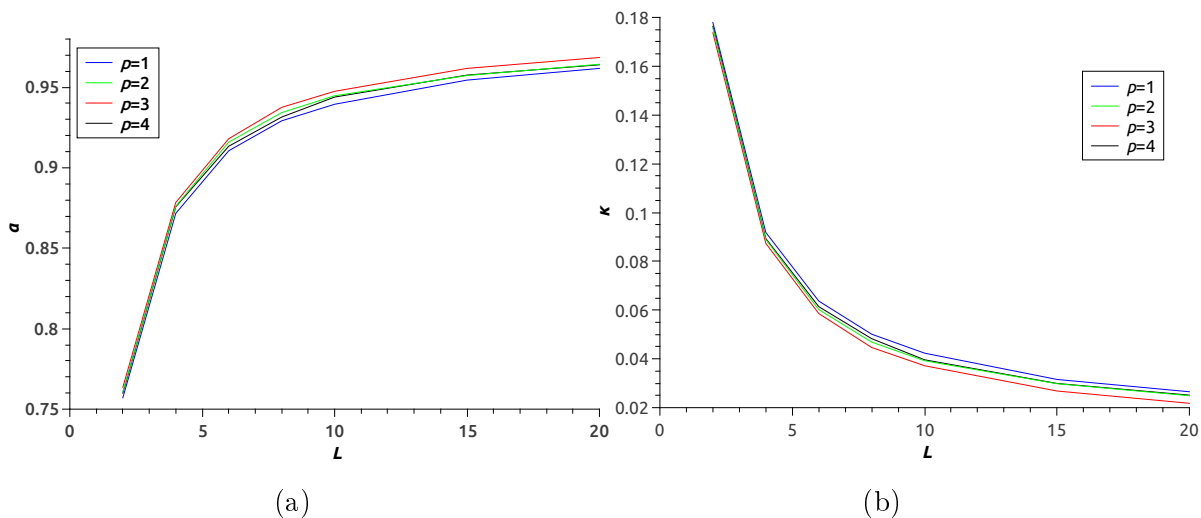
5.0.4. A Poisson- és a Wigner-eloszlás illesztése

Ábrázoltam az eloszlásfüggvény pontjait, és a pontokra a Poisson- és a Wigner-féle eloszlásfüggvény lineárkombinációját illesztettem [34], ahol $0 \leq a \leq 1$.

$$W(t) = a(1 - e^{-t}) + (1 - a)(1 - e^{-t^2\pi/4}) \quad (55)$$

A 17a. ábra tartalmazza a kapott a értékeket a négy blokkra, különböző L értékek esetén. Látható, hogy L növelésével a értéke is nő, és $a(1) < a(4) < a(2) < a(3)$ adott L esetén.

Azt kaptuk, hogy a Poisson-féle eloszlásfüggvény együtthatója egyhez közeli, ami azt jelenti, hogy a H_2^{16}O molekula *ab initio* energiaszintjei a Poisson-eloszlás határesetéhez vannak közel.



17. ábra. Az (a) ábrán látható az a értéke a négy blokkra különböző L értékek esetén. A (b) ábrán van a κ Brody-paraméter a négy blokkra különböző L értékek esetén.

5.0.5. A sűrűségfüggvény és a Brody-eloszlás

A $W(t)$ -re illesztett függvény differenciálásával állítható elő a $P(t)$ sűrűségfüggvény:

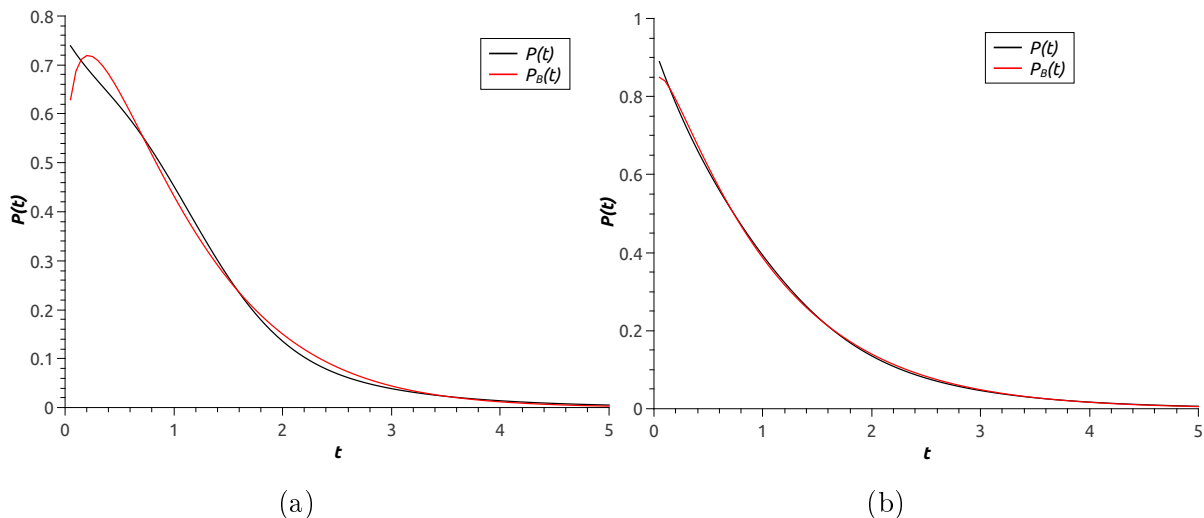
$$P(t) = \frac{dW(t)}{dt} = a(1 + e^{-t}) + (1 - a)(1 + 0,5t\pi e^{-t^2\pi/4}) \quad (56)$$

A $P_B(t)$ sűrűségfüggvényre illeszthető Brody-függvényből a

$$W_B(t) = \int_0^t P_B(t') dt' \quad (57)$$

egyenlet szerint Mathematica-val állítottam elő az eloszlásfüggvényre illeszthető alakot. Ezután $W_B(t)$ -t a $W(t)$ pontjaira illesztve nemlineáris paraméterbecslés segítségével

határoztam meg a κ Brody-paraméter értékét. A négy blokkra különböző L -ek esetén számolt κ értékeket a 17b. ábra mutatja. L növelésével κ értéke csökken és adott L esetén $\kappa(p=3) < \kappa(p=2) < \kappa(p=4) < \kappa(p=1)$.



18. ábra. Az (a) ábrán van az $L = 2$, $p = 1$ esethez, a (b) ábrán pedig az $L = 8$, $p = 1$ esethez tartozó $P_B(t)$ Brody-féle sűrűségfüggvény és a Poisson-féle és Wigner-féle eloszlás lineárkombinációjából kapott $P(t)$.

Ellenőrzésképpen összehasonlítottam a κ behelyettesítésével kapott $P_B(t)$ függvényt az (56) képlettel definiált $P(t)$ -vel. A két görbe a 0 utáni kis tartományon mindig eltér, mert szükségképpen $P_B(0) = 0$. A 18a. és 18b. ábrákon látható az $L = 2$, $p = 1$ illetve az $L = 8$, $p = 1$ eset. Ha $L < 6$, akkor a $P_B(t)$ és $P(t)$ görbék között nagyobb eltérés van, mint nagy L értékeknél. Az $L < 6$ esetekben a $W(t)$ és a $W_B(t)$ görbék kissé eltérőek, de $W_B(t)$ jobban illeszkedik a pontsorra. Ezért azt mondhatjuk, hogy a $P_B(t)$ és $W_B(t)$ függvények jobban leírják a t eloszlását. Kicsi L esetén az is lehet az eltérés oka, hogy a lokális átlagok miatt a t átlaga nem egy lesz. Amennyiben $6 \leq L$, a $W(t)$ és a $W_B(t)$ görbék gyakorlatilag megegyeznek, illetve a $P_B(t)$ és $P(t)$ közti eltérés is viszonylag kicsi. Ezért ekkor azt mondhatjuk, hogy a Poisson- és a Wigner-féle függvények lineárkombinációját illesztő módszer és a Brody-módszer is egyaránt jó a t eloszlásának leírására.

A Brody-eloszlással végzett vizsgálatból azt az eredményt kaptuk, hogy a κ Brody-paraméter értéke nullához közeli. Ez összhangban van azzal, amikor a kumulatív eloszlásfüggvényre a Poisson- és a Wigner-féle eloszlásfüggvény lineárkombinációját illesztettük. Ez azt jelenti, hogy a H_2^{16}O molekula *ab initio* energiaszintjei a Poisson-eloszlás határesetéhez vannak közel azaz, az energiaszintek között nem lép fel jelentősnek mondható taszítás, más szóval a H_2^{16}O molekula energiaszintjei tetszőlegesen közel kerülhetnek egymáshoz.

6. Összefoglalás

A H_2^{16}O [23], mint modellrendszer alapján meghatároztam a három nehézvíz izotopológ (D_2^{16}O , D_2^{17}O és D_2^{18}O) nagy pontosságú partíciós függvényét és az ebből levezethető termokémiai függvényeket, többek között az entrópiát, a standardizált entalpiát és az izobár hőkapacitást a (0, 6000) K intervallumon fokenként, és megbecsültem ezen függvények hőmérsékletfüggő bizonytalanságát.

A belső partíciós függvényt és az első két momentumát direkt összegzéses módszerrel érdemes előállítani a molekulák kötött rezgési-forgási energiaszintjeiből. A minél pontosabb partíciós függvény előállításához a lehető legkisebb bizonytalanságú energiaszinteket kell felhasználni, emellett szükség van a lehető legtöbb rezgési-forgási energiaszint ismeretére az első disszociációs limit alatt. Ezen célt szem előtt tartva alkottam meg az ún. kevert adatbázisokat kísérleti eredetű, illetve *ab initio* energiaszintekből. A nehézvíz izotopológok esetén számolt partíciós függvények hibájának két fő forrása a magasan fekvő energiaszintek nagy bizonytalansága és a disszociációs határ közelében található energiaszintek számának bizonytalansága. A bizonytalanság két fő forrása mellett a fizikai állandók bizonytalanságából adódó és a nem kötő állapotok járulékába adódó bizonytalanság elhanyagolható.

Egy másik módszer, amivel a belső partíciós függvényt meg lehet határozni, az ún. Laplace-transzformációs módszer. A kevert adatbázisban található energiaszintekből kiszámoltam az állapotsűrűség függvényt, és ezt Laplace-transzformálva megkaptam a belső partíciós függvényt. Az így számolt belső partíciós függvény eltérése a direkt összegzéssel számolt belső partíciós függvénytől 1000 K-nél magasabb hőmérsékleten kevesebb, mint 0,1 %, a 2500 K-nél magasabb hőmérséklet tartományon kevesebb, mint 0,01 %.

A legpontosabb eredményt adó direkt összegzéses és a Laplace-transzformációs módszerhez is szükséges energiaszintek kiszámítása, illetve a kísérleti adatokból történő megha-tározása rendkívül időigényes. Kipróbáltam néhány közelítő módszert arra, hogy miként lehet minél kevesebb energiaszintből minél pontosabban előállítani a H_2^{16}O belső partíciós függvényét. Három közelítő módszert vizsgáltam: az első módszerben az *ab initio* energiaszinteket szimmetriablokkokra bontottam, és a legalacsonyabb energiaszinteket is tartalmazó blokk energiaszintjeiből direkt összegzéses módszerrel számoltam ki a belső partíciós függvényt. Ez a közelítés bizonyult a legpontosabbnak, és a disszociációs határ alatti energiaszinteknek kb. negyedét igényli. A második módszerben kombináltam a direkt összegzésen alapuló eljárást és a merev rotátor modellt. A harmadik módszerben az állapotsűrűség függvényből integrálással kapott eloszlásfüggvényt extrapoláltam, és az extrapolált pontokból Laplace-transzformációval számoltam ki a partíciós függvényt. Ez utóbbi két közelítő módszer kevés energiaszintet igényel, de kevésbé pontos, mint a szimmetriablokkokra bontás módszere.

Végül érdekességképpen vizsgáltam a rendelkezésre álló H_2^{16}O molekula *ab initio* energiaszintjeinek halmazán a szomszédos energiaszintek távolságának eloszlását, mert ezzel információt szerezhetünk a molekuláris rendszer dinamikai viselkedéséről. A H_2^{16}O molekula *ab initio* energiaszintjei a Poisson-eloszlás határesetéhez vannak közel, ami

némi egyszerűsítéssel azt jelenti, hogy az energiaszintek között nem lép fel jelentősnek mondható taszítás.

Összefoglalva a munkám során megkíséreltem az IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) követelményének megfelelő (0,01 %-os pontosságú) termokémiai függvények meghatározását a nehézvíz izotopológokra. A $D_2^{16}O$ molekula esetén 3000 K-ig tartható a kívánt pontosság, míg a másik két izotopológ esetén kb. 2000 K felett már nagyobb lesz a bizonytalanság, de mindhárom esetben sem nő 1 % fölé a hiba 6000 K-en. Az itt bemutatott eredmények megjelennek a [30] cikkben.

Hivatkozások

- [1] O. L. Polyansky, N. F. Zobov, S. Viti, J. Tennyson, P. F. Bernath, and L. Wallace. Water in the sun: line assignments based on variational calculations. *Science*, 277:346–349, 1997.
- [2] N. F. Zobov, S. V. Shirin, R. I. Ovsyannikov, O. L. Polyansky, R. J. Barber, J. Tennyson, P. F. Coheur, P. F. Bernath, M. Carleer, and R. Colin. Spectrum of hot water in the 4750 – 13000 cm^{-1} wavenumber range (0.769–2.1 μm). *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 387:1093–1098, 2008.
- [3] P. F. Bernath. The spectroscopy of water vapour: Experiment, theory and applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:1501–1509, 2002.
- [4] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, and J. Warnatz. Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23:847, 1994.
- [5] A. Burcat. *Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion, TAE Report No. 867*. Technion, Haifa, 2001.
- [6] O. L. Polyansky, N. F. Zobov, I. I. Mizus, L. Lodi, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. G. Császár, and O. V. Boyarkin. Global spectroscopy of the water monomer. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 370:2728–2748, 2012.
- [7] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, A. R. Al Derzi, C. Fábri, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, L. Lodi, and I. I. Mizus. Iupac critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. part iii. energy levels and transition wavenumbers for H_2^{16}O . *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 117:29–59, 2013.
- [8] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. HARPER and ROW, New York, 1976.
- [9] J. E. Mayer. *Equilibrium Statistical Mechanics*. Elsevier, 2013.
- [10] <http://www.iapws.org/>: IAPWS is an international non-profit association of national organizations concerned with the properties of water and steam, particularly thermophysical properties, cycle chemistry guidelines, and other aspects of high-temperature steam, water and aqueous mixtures relevant to thermal power cycles and other industrial and scientific applications.
- [11] R. Gonfiantini. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271:534–536, 1978.

- [12] National Institute of Standards and Technology. Report of Investigation, Reference Materials 8535, 8536, 8537, 2005.
- [13] National Institute of Standards and Technology. Report of Investigation, Reference Material 8535a, 2011.
- [14] P. G. Hill, R. D. C. McMillan, and V. Lee. A fundamental equation of state for heavy water. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11:1–14, 1982.
- [15] Abraham S. Friedman and Lester Haar. High-speed machine computation of ideal gas thermodynamic functions. i. isotopic water molecules. *J. Chem. Phys.*, 22:2051–2058, 1954.
- [16] International Association for the Properties of Water and Steam. IAPWS R3-84(2005), Revised Release on the IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Heavy Water Substance, 2005.
- [17] Jr. M. W. Chase, C. A. Davies, Jr. J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. JANAF Thermochemical Tables Third Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, Suppl. 1:1–1856, 1985.
- [18] E. R. Cohen and B. N. Taylor. The 1973 least-squares adjustment of the fundamental constants. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2:663–734, 1978.
- [19] Jonathan Tennyson, Peter F. Bernath, Linda R. Brown, Alain Campargue, Michel R. Carleer, Attila G. Császár, Robert R. Gamache, Joseph T. Hodges, Alain Jenouvrier, Olga V. Naumenko, Oleg L. Polyansky, Laurence S. Rothman, Robert A. Toth, Ann Carine Vandaele, Nikolai F. Zobov, Ludovic Daumont, Alexander Z. Fazliev, Tibor Furtenbacher, Iouli F. Gordon, Semen N. Mikhailenko, and Sergei V. Shirin. Critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part I. Energy levels and transition wavenumbers for H₂¹⁷O and H₂¹⁸O. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110:573–596, 2009.
- [20] Jonathan Tennyson, Peter F. Bernath, Linda R. Brown, Alain Campargue, Michel R. Carleer, Attila G. Császár, Robert R. Gamache, Joseph T. Hodges, Alain Jenouvrier, Olga V. Naumenko, Oleg L. Polyansky, Laurence S. Rothman, Robert A. Toth, Ann Carine Vandaele, Nikolai F. Zobov, Alexander Z. Fazliev, Tibor Furtenbacher, Iouli F. Gordon, S.-M. Hu, Semen N. Mikhailenko, and Boris Voronin. Critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part II. Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 110:2160–2184, 2010.
- [21] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, A. R. Al Derzi, C. Fábri, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, L. Lodi, and I. I. Mizus. IUPAC Critical

- Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part III. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H_2^{16}O . *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 117:29–58, 2013.
- [22] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, A. C. Vandaele, N. F. Zobov, N. Dénes, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, S.-M. Hu, T. Szidarovszky, and I. A. Vasilenko. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part IV. Energy Levels and Transition Wavenumbers for D_2^{16}O , D_2^{17}O , and D_2^{18}O . *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 142:93–108, 2014.
- [23] T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, J. Hruby, A. A. Kyuberis, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, and A. G. Császár. Definitive High-Temperature Ideal-Gas Thermochemical Functions of the H_2^{16}O Molecule. *J. Phys. Chem. Ref. Data, nyomtatás alatt*, 2016.
- [24] Attila G. Császár, Gábor Czakó, Tibor Furtenbacher, Jonathan Tennyson, Viktor Szalay, Sergei V. Shirin, Nikolai F. Zobov, and Oleg L. Polyansky. On equilibrium structures of the water molecule. *J. Chem. Phys.*, 122:214305, 2005.
- [25] T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Padney, and S. S. M. Wong. Random-matrix physics. *Rev. Mod. Phys.*, 53:388, 1981.
- [26] A. Y. Abul-Magd. Nearest-neighbour spacing distribution of energy levels in the region between integrability and chaos. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 29:1–9, 1996.
- [27] J. Wigner. On the statistical distribution of the widths and spacings of nuclear resonance levels. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pages 790–798, 1951.
- [28] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics*. PERGAMON PRESS, Oxford, 1981.
- [29] T. Furtenbacher, A. G. Császár, and J. Tennyson. Marvel: Measured active rotational-vibrational energy levels. *J. Mol. Spectry.*, 245:115–125, 2007.
- [30] I. Simkó, T. Furtenbacher, J. Hruby, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, J. Tennyson, R. R. Gamache, T. Szidarovszky, Nóra Dénes, and A. G. Császár. Recommended ideal-gas thermochemical functions for heavy water and its substituent isotopologues. *beküldés alatt*, 2016.
- [31] A. G. Császár and T. Furtenbacher. Spectroscopic networks. *J. Mol. Spectrosc.*, 266:99–103, 2011.

- [32] T. Szidarovszky, A. G. Császár, and G. Czakó. On the Efficiency of Treating Singularities in Triatomic Variational Vibrational Computations. The Vibrational States of H_3^+ up to Dissociation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:8373–8386, 2010.
- [33] M. W. Chase and et al. JANAF thermochemical tables. 14:1–927, 1985.
- [34] N. E. Klepeis, A. L. L. East, A. G. Császár, W. D. Allen, T. J. Lee, and D. W. Schwenke. The $[\text{FHC}]^-$ Molecular Anion: Structural Aspects, Global Surface, and Vibrational Eigenspectrum. *J. Chem. Phys.*, 99:3865–3897, 1993.