

## ZÁRÓJELENTÉS

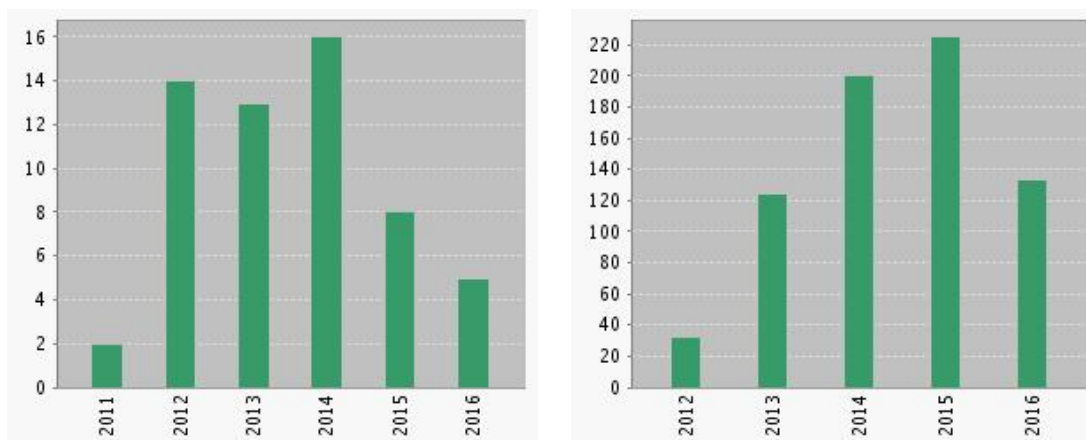
az NK83583 OTKA/NKFI pályázat kapcsán

A kvantumkémia negyedik korszaka című OTKA/NKFI pályázat keretein belül közel 70 közleményt sikerült megjelentetnünk, ezek közül egyelőre (2016. júliusában) 58 szerepel a *Web of Science* adatbázisában (ld. az 1. ábra bal oldali paneljét). Erre az 58 közleményre már eddig 545 hivatkozás érkezett (ld. az 1. ábra jobb oldali paneljét). Idén várhatóan meg fogja haladni a 300-at a pályázat keretein belül született közleményekre az egy éven belül érkezett hivatkozások száma. Az 1. ábrán megjelenő információt mindenképpen a pályázat sikereként értékelem.

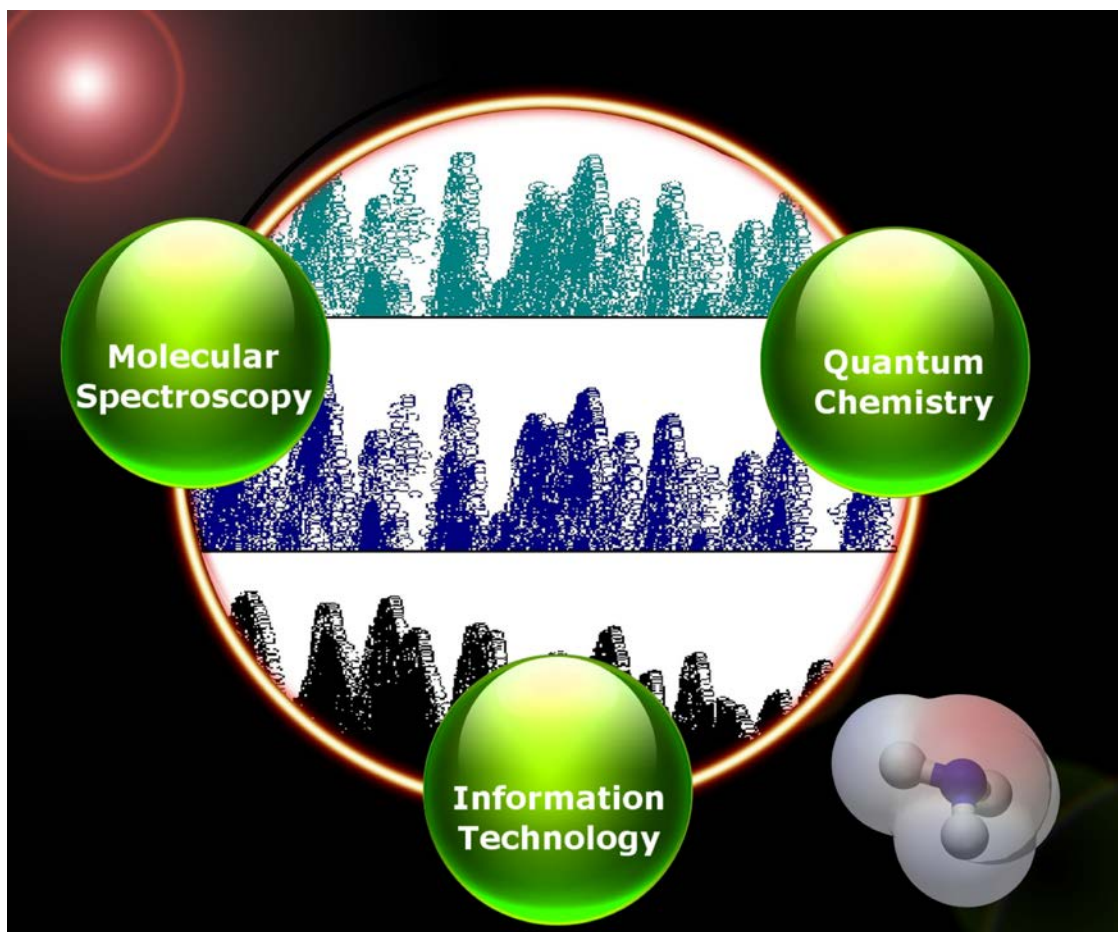
A pályázat benyújtásakor a „kvantumkémia negyedik korszaka” (*fourth age of quantum chemistry*) kifejezés még nem volt ismert a szakirodalomban. 2012-ben azonban ezzel a címmel jelent meg egy összefoglaló jellegű cikkünk (*Feature Article*) a *Phys. Chem. Chem. Phys.* folyóiratban. A folyóirat a címlapon emelte ki kutatásainkat (ld. 2. ábra). Ez az elnevezés azonnal létjogosultságot nyert, a közleményre már eddig 70 hivatkozás érkezett.

A pályázat tematikájának egyes elemeit meghatározta, hogy a pályázat munkájában a tervek szerint két posztdoktor, dr. Czakó Gábor és dr. Mátyus Edit is részt vett. Az élet úgy hozta, hogy a projekt teljes időtartamában végül egyikük sem volt alkalmazásban. Ennek oka dr. Czakó Gábor esetében az, hogy Ő önálló posztdoktori pályázatot (PD111900) nyert el, míg dr. Mátyus Edit gyermeke születése, majd egy külföldi állásajánlat (Cambridge University, UK) miatt nem vett részt a pályázati munkában. Dr. Czakó Gábort a pályázatban dr. Czinki Eszter alkalmazásával pótoltam, ami egyben részleges irányváltást is jelentett. Két év cambridge-i távollét után dr. Mátyus Edit visszatért és az egy évvel és egy hónappal meghosszabbított pályázat keretein belül dolgozott a pályázat lejárataig.

Természetesen a pályázatban megfogalmazott kutatási célok eléréséhez szükséges munkát hárman sem tudtuk volna elvégezni. Már a pályázat beadásakor is szerepeltek abban azok a hallgatók, akiknek kiváló munkája nélkül a kutatási célkitűzéseim nem valósulhattak volna meg. A kutatómunkában végül több jelenlegi vagy volt magyar PhD hallgatóm vett részt, nevük a cikkekben ismételtelen megjelenik, de ki kell emelni közülük dr. Fábrí Csabát, Sarka Jánost és dr. Szidarovszky Tamást. Munkámat nemzetközi együttműködések is segítették, itt kiemelendők a Prof. Jonathan Tennyson-nal (UCL, London, UK) megvalósult közös kutatások.



1. ábra A Web of Science adatbázisban a NK83583-as pályázathoz kapcsolódó cikkek és hivatkozások száma éves bontásban (2016. júliusi állapot).



2. ábra A kvantumkémia negyedik korszakát definiáló közleménynek a *Phys. Chem. Chem. Phys.* folyóirat címlapján megjelenő ábrája

A projekt keretében végzett kutatási munka is hozzájárult ahhoz, hogy beválasztottak az IUPAC Division I vezetésébe, a 2016-17-es években Titular Member-ként (TM) veszek részt a világszervezet munkájában. Ezen túlmenően az EU egyik programjának, a COST (*Cooperation in Science and Technology*) programnak a keretében egy négy éves akcióprogramot vezetek 2015-től kezdődően, melynek neve *MOLIM: Molecules in Motion*. Részt vettem egy IAEA (International Atomic Energy Agency) szakértői csapat munkájában is. Fő szervezője voltam a *High-Resolution Molecular Spectroscopy* nemzetközi szimpóziumnak 2013-ban. A pályázat támogatása is hozzájárult ahhoz, hogy sikerrel pályáztam egy akadémiai kutatócsoport vezetésére, a 2013. július 1-én indult MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport vezetője vagyok.

A pályázat 61 hónapja alatt az OTKA/NKFI támogatásával közel 70 angol nyelvű közlemény jelent meg, többnyire a szakma vezető (Q1) folyóirataiban,<sup>1-66</sup> valamint egy magyar nyelvű összefoglaló jellegű közlemény.<sup>67</sup> Két közleményt jelentettünk meg a *JACS*-ben, egy-egy cikk jelent meg a *Phys. Rev. Lett.*, a *PNAS*, a *Nature Comm.*, a *WIRES CMS*, a *Chem. Sci*, a *JCTC*, valamint a *JPCL* folyóiratokban és sok közleményünket jelentette meg legszűkebb szakterületem legelismertebb folyóiratai közül a *J. Chem. Phys.*, a *Phys. Chem. Chem. Phys.* és a *J. Phys. Chem. A*. A közlemények összesített impakt faktora jóval 200 fölötti.

Az elmúlt öt év során, a pályázat munkatervével összhangban komoly előrelépést értünk el a módszerfejlesztések kapcsán a magmozgás számítások szélesebb területén. A legfontosabb eredményeink vázlatos felsorolása:

- (1) Továbbfejlesztettük a DEWE variációs magmozgás számító programunkat több, a számításokat gyorsító algoritmus beépítésével.<sup>1</sup> Az általunk kidolgozott ún. *vibrational subspace* (VS) módszert azóta már többen átvették és alkalmazzák például az MCTDH kódban is rezgési-forgási szintek számítására.
- (2) Hibrid, vegyes variációs-perturbációs algoritmust dolgoztunk ki rezgési-forgási energiaszintek pontos, közelítő számítására<sup>41</sup> az Eckart–Watson Hamilton operátor esetében. Az új eljárás mintegy egy nagyságrend számítási igény csökkenést jelent félmerev molekulákra vonatkozó pontos energiaszint meghatározásoknál.
- (3) Sor került az általunk korábban kifejlesztett MARVEL (*Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels*) eljárás és algoritmus teljeskörű továbbfejlesztésére,<sup>12</sup> így ma már rendelkezésünkre áll egy olyan program, mely lehetővé teszi a legnagyobb mért spektroszkópiai hálózatok (SN, *spectroscopic networks*) kezelését a másodperc töredék része alatt. Ezzel új lehetőségek nyíltak meg színeképek közel automatikus asszignálása felé.
- (4) Tovább folytattuk a korábban általunk bevezetett spektroszkópiai hálózatok (SN, *spectroscopic network*) vizsgálatát, hogy azokat érdemben fel lehessen használni nagyfelbontású molekulaszíneképek elemzése során.<sup>38,56,64</sup> A Színeképek színeképről címet viselő munkánkban<sup>56</sup> a hálózatok mátrix reprezentációjának felhasználására adtunk érdekes példákat. Közlés alatt áll az az összefoglaló közlemény,<sup>64</sup> melyben a spektroszkópiai hálózatok alkalmazása kapcsán összegyűjtött ismereteinket tekintjük át és próbáljuk azokat érthetővé tenni a gráfelméletben kevésbé jártas vegyészek számára is.
- (5) Felkérésre sor került egy olyan MARVEL program végleges verziójának kidolgozására, melyet a web-en keresztül is tudnak használni kisebb problémák esetében a nagyfelbontású molekulaszíneképekhez kevésbé értők is. A web-es programot már több mint 2000 alkalommal használták, az első közlemények megjelenése a közeljövőben várható.
- (6) Elsőként adtunk numerikus algoritmust arra, hogy miképpen lehet variációs magmozgás számítások során figyelembe venni az Eckart-feltételeket.<sup>35</sup> Az eljárást beépítettük az általunk kidolgozott GENIUSH programrendszerbe és többször is sikerrel alkalmaztuk azt. A munkánk keltette érdeklődés nyomán közleményünk az *Essential Science Indicators* 2014-es listáján a „*Highly cited paper*” kategóriába került.
- (7) Módszert dolgoztunk ki<sup>17</sup> többatomos termékek kvázi-klasszikus mód-specifikus rezgési analízisére és javaslatot tettünk az anharmonicitás figyelembe vételére az egy-dimenziós Gaussian binning (1GB) módszer alkalmazása során.
- (8) A korábban általunk kidolgozott NEAT eljárás kapcsán egy érdekes és egyszerű algoritmust fejlesztettünk ki molekulák zérus ponti rezgési energiájának zérus költségű becslésére.<sup>52</sup> Az eljárás alkalmazása a számítógépes termokémia területén várható.
- (9) Elkészült a GENIUSH (GEneral rovibrational code with Numerical, Internal-coordinate, User-Specified Hamiltonians) programrendszerünk kiterjesztése oly módon, hogy bizonyos esetekben már figyelembe tudjuk venni a magasabb szintű

permutációs-inverziós szimmetriát diszkrét változójú reprezentációk (DVR) alkalmazása esetén is. Az eredmények sajtó alá rendezése folyamatban van.

- (10) Kifejlesztettünk<sup>22</sup> egy néhány-részecske rendszer – például az elektronok és a pozitronok vagy az elektronok és az atommagok – Schrödinger-egyenletének variációs alapú megoldására alkalmas szimmetria-adaptált, explicit korrelált Gauss-függvényeket (ECG) alkalmazó programot. Az eljárás egyik különlegessége, hogy míg a Hamilton-operátort egyszerű Descartes-koordinátákban írjuk fel, a különböző teljes impulzusmomentum-sajátállapotokat külön számításokban kapjuk olyan szimmetria-adaptált bázisfüggvények segítségével, amelyek a rendszer impulzusmomentumának –ezek az  $N^2$  és  $N_z$  operátorok– sajátfüggvényei. A jelenleg implementált báziskészlet természetes paritású,  $p = (-1)^N$  állapotok kiszámítását teszi lehetővé (az ellentétes paritású,  $p = (-1)^{N+1}$  állapotok kiszámításához szükséges integrálok implementálása jövőbeli feladat).
- (11) Kigondoltuk és kipróbáltuk a paramétertranszfer-eljárást,<sup>24</sup> ami annyit jelent, hogy a különböző szimmetriájú ECG bázisfüggvények paraméterkészletét egy más szimmetriájú számításban alkalmazzuk (kiindulási) paraméterkészletként. Ez minden eddiginél pontosabb felső becslések kiszámítását tette lehetővé a  $H_2$  molekula – mint négy-részecske rendszer – néhány forgási állapotának nem-relativisztikus energiájára a  $B \ ^1\Sigma_u^+$  és az  $a \ ^3\Sigma_g^+$  elektrongerjesztett állapotokban. Ezek a benchmark értékek jelzik a korábbi effektív (teljes rezgési-forgási állapotkészlet kiszámítását lehetővé tevő) nem-adiabatikus modelleken való további javítás szükségességét. Ezen túlmenően az eredetileg kötött állapotok kiszámítására kifejlesztett programot kibővítettük rezonanciaállapotok kiszámítására a stabilizációs módszer (egy egyszerűbb verziójának) valamint a komplex koordináta forgatás eljárás implementációjával.
- (12) A feles spinű részecskék (például elektronok, pozitronok és protonok) halmazát leíró Dirac-egyenlet variációs megoldásához számos új eljárás kifejlesztésére van szükség. Mi a következő módszerfejlesztéseket végeztük el:<sup>29,42,54</sup> (a) Kidolgoztunk egy eljárást a tömegközéppont translációs energiájának eliminációjára laboratóriumi Descartes-koordináták és explicit korrelált Gauss-függvények (ECG függvények) alkalmazása mellett. (b) Levezettük és implementáltuk az átmeneti elektromos dipólusmomentum-integrálokat ECG függvényekkel, mind a koordináta-, mind a momentum reprezentációban. Ez utóbbi integrálokat később a Dirac-operátor kinetikus energia mátrixának felírásához is alkalmazzuk. Egy reprezentatív (és benchmark) alkalmazása a levezetett átmeneti dipólintegráloknak a  $H_2$  molekula  $N = 0-1$  átmenetei a  $B \ ^1\Sigma_u^+$  és  $X \ ^1\Sigma_g^+$  elektronállapotok között. Az alsó elektronállapot valamennyi, adott forgási impulzusmomentummal rendelkező rezgési szintjére történő átmenet dipólus momentumának numerikus kiszámításával lehetőség lenne a gerjesztett állapot radiatív élettartamának pontos meghatározására (ezt a jelentősebb számítási kapacitást igénylő feladatot nem végeztük el). (c) Levezettük a Dirac–Coulomb-egyenlet variációs megoldásához szükséges kinetikus egyensúly összefüggést (*kinetic balance condition*) a spinorbázis kis- és nagykomponensű (*small and large components*) összetevői között tetszőleges nem-szeparálható bázisfüggvények esetére, amilyenek például az explicit korrelált Gauss-függvények is. (Egyrészecske-függvényekből felépített spinorbázis esetén ismert volt a kinetikus egyensúly egyenlet.) A levezetett összefüggést implementáltuk és sikerrel teszteltük a kételektronos hélium atom (rögzített atommag) Dirac–Coulomb-egyenletének megoldása során.

**Showcasing research from the Laboratory of Molecular Structure and Dynamics, Institute of Chemistry, Eötvös University and the MTA-ELTE Research Group on Complex Chemical Systems, Budapest, Hungary.**

**Dynamics of the  $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$   $S_N2$  reaction on a chemically accurate potential energy surface**

Reaction dynamics simulations on a new full-dimensional *ab initio* analytical potential energy surface reveal several mechanisms and outcomes for the  $F^- + CH_3Cl$  prototypical  $S_N2$  reaction.

**As featured in:**

Chemical Science

See Gábor Czakó, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 4362.

**RSC Publishing**      **www.rsc.org/chemicalscience**  
Registered Charity Number 207890

3. ábra A *Chem. Sci.* folyóirat borítóján megjelent ábra az első, az  $S_N2$  reakciókra számított globális potenciális energia hiperfelületet reklámozza.

- (13) A rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet kvázi-variációs megoldását szolgáltató GENIUSH programot továbbfejlesztettük,<sup>43</sup> hogy lehetővé váljon egy effektív nem-adiabatikus Schrödinger-egyenlet direkt megoldása mozgástípustól (pl. rezgési, forgási, rezgési-forgási) és pillanatnyi szerkezettől függő tömegek alkalmazásával is. Az eljárás a numerikus kinetikus energia konstrukciónak, illetve a kinetikus energia mátrix grid reprezentációjának köszönhetően szinte tetszőleges (például a szokásos PES rutinokhoz hasonlóan meghívható) mozgástípus-függő tömegfelület figyelembe vételére alkalmas. Megfelelő irodalmi tömegfelület hiányában újraoptimáltuk a  $H_3^+$  esetén szokásosan alkalmazott (konstans) rezgési tö-



meget, amelynek köszönhetően a számítások kísérlettől való eltérése egy nagyságrenddel csökkent.

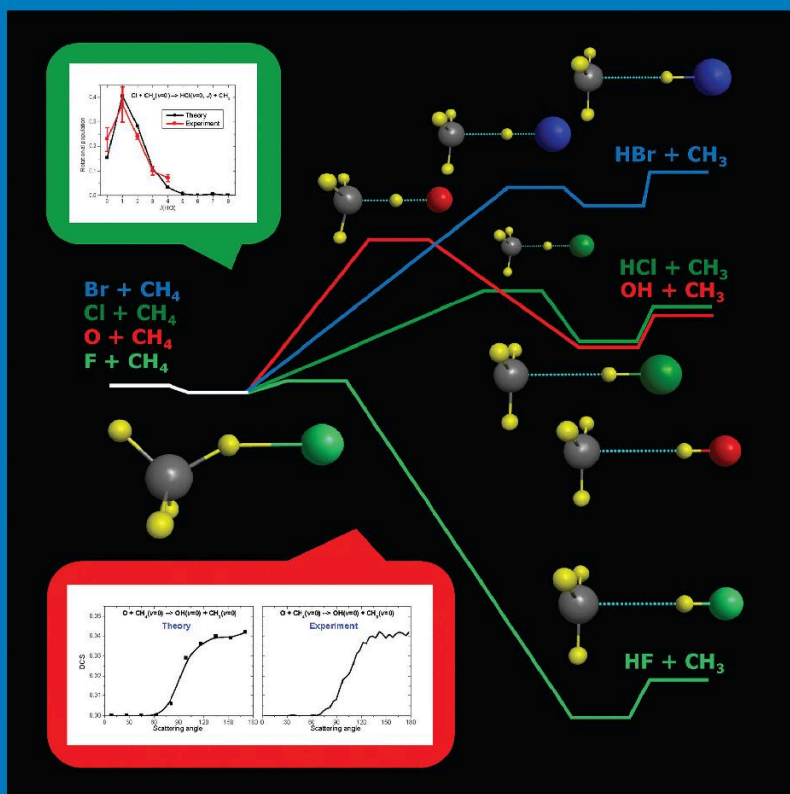
- (14) Új számítási eljárást dolgoztunk ki nemkötő rezgési-forgási állapotoknak az ideális gáz partíciós függvények számításakor figyelembe veendő hatására.<sup>46</sup>
- (15) Új eljárást dolgoztunk ki nemlineáris kinetikai paraméterek mérési (mátrix-izolációs spektroszkópia) eredményekből történő pontos meghatározására.<sup>49</sup>

A kidolgozott magmozgás számító algoritmusok és számítógépes programok használatához szükséges a jó minőségű potenciális energia hiperfelületek (PES) ismerete. Több kiváló minőségű PES-t dolgoztunk ki az OTKA/NKFI támogatás felhasználásával és használtuk fel azokat fontos és érdekes kémiai jelenségek tanulmányozására:

- (1) Elsőként fejlesztettünk teljes-dimenziós *ab initio* potenciális energia felületet az  $O(^3P) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$  és az  $O(^3P) + CHD_3(v_{CH} = 0, 1)$  reakciókra, a számolt differenciális hatáskeresztmetszetek kiválóan egyeznek a kísérleti eredményekkel.<sup>20</sup> Az általunk kifejlesztett *ab initio* PES felhasználásával 8-dimenziós kvantummechanikai (QM) és teljes, 12-dimenziós kvázi-klasszikus trajektória (QCT) számításokat végeztünk az  $O(^3P) + CH_4$  reakcióra.<sup>21</sup> Bizonyos esetekben a QM és QCT eredmények jó egyezést mutattak.
- (2) Teljes dimenziós *ab initio* PES-t fejlesztettünk a  $Br(^2P, ^2P_{3/2}) + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$  reakcióra, figyelembe véve a spin-pálya felhasadást is.<sup>28</sup> Az új PES-en végzett QCT számítások megmutatták, hogy a Polányi-szabályok jól érvényesülnek erre a késői gáttal rendelkező reakcióra.
- (3) Mi fejlesztettük ki az első kémiai pontosságú, teljes-dimenziós *ab initio* analitikus PES-t egy gázfázisú  $S_N2$  reakcióra, nevezetesen az  $F^- + CH_3Cl$  rendszerre.<sup>31</sup> A PES-t a *Chemical Science* folyóirat a borítóján emelte ki (ld. 3. ábra). QCT számítások segítségével tártunk fel direkt *rebound*, direkt *stripping* és indirekt Walden-inverziós mechanizmusokat. Találtunk egy olyan új retenciós reakcióutat, ami a „dupla-inverzós mechanizmus” nevet kapta.<sup>53</sup> A dupla-inverzós mechanizmusról beszámolt többek között a National Geographic Magyarország, az Index.hu és az MTVA.

A pályázat támogatásával és az általunk kidolgozott eljárások és számítógépes programok (valamint egyes esetekben az általunk előállított PES-ek) segítségével számos alkalmazást közöltünk, ezek közül a legfontosabbak a következők:

- (1) A pályázat munkatervével összhangban az elmúlt években is folytattam vizsgálataimat prototipikus háromatomos molekulák (különös tekintettel a  $H_3^+$ -ra, mely talán a legfontosabb többatomos molekuláris speciesz az asztrokémiában), potenciális energia hiperfelületeivel (PES), dipólusmomentum felületeivel (DMS), valamint az ezekből variációs alapon (azaz elméletileg végtelenül pontosan) származtatható rezgési–forgási energiaszintekkel és színeképekkel kapcsolatban. Ezirányú kutatási eredményeimet több közlemény tartalmazza. Hosszabb távon is valószínűleg fontos a  $H_3^+$  adiabatikus PES-eit leíró *Phys. Rev. Lett.* közleményünk,<sup>4</sup> mely egy minden eddiginél pontosabb empirikus tömegfüggő PES előállításáról (is) szól. Tervezzük ennek a PES-nek a további javítását, kiterjesztését az első disszociációs határig és alkalmazását a  $H_3^+$  és izotopológjai teljes spektroszkópiájának megértése céljából. Ez az első olyan PES (és DMS), mely lehetővé teszi a nagyfelbontású spektroszkópiai mérések eredményeinek azonnali értelmezését, hiszen a nemadiabatikus korrekciókat is figyelembe vevő számítások pontossága nagyjából azonos a mérésekével.



Schematic of the Energies of Indicated X + CH<sub>4</sub> Reactions from *ab Initio* Potential Surfaces (see page 5A)

ISOLATED MOLECULES, CLUSTERS, RADICALS, AND IONS; ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, GEOCHEMISTRY, AND ASTROCHEMISTRY; THEORY

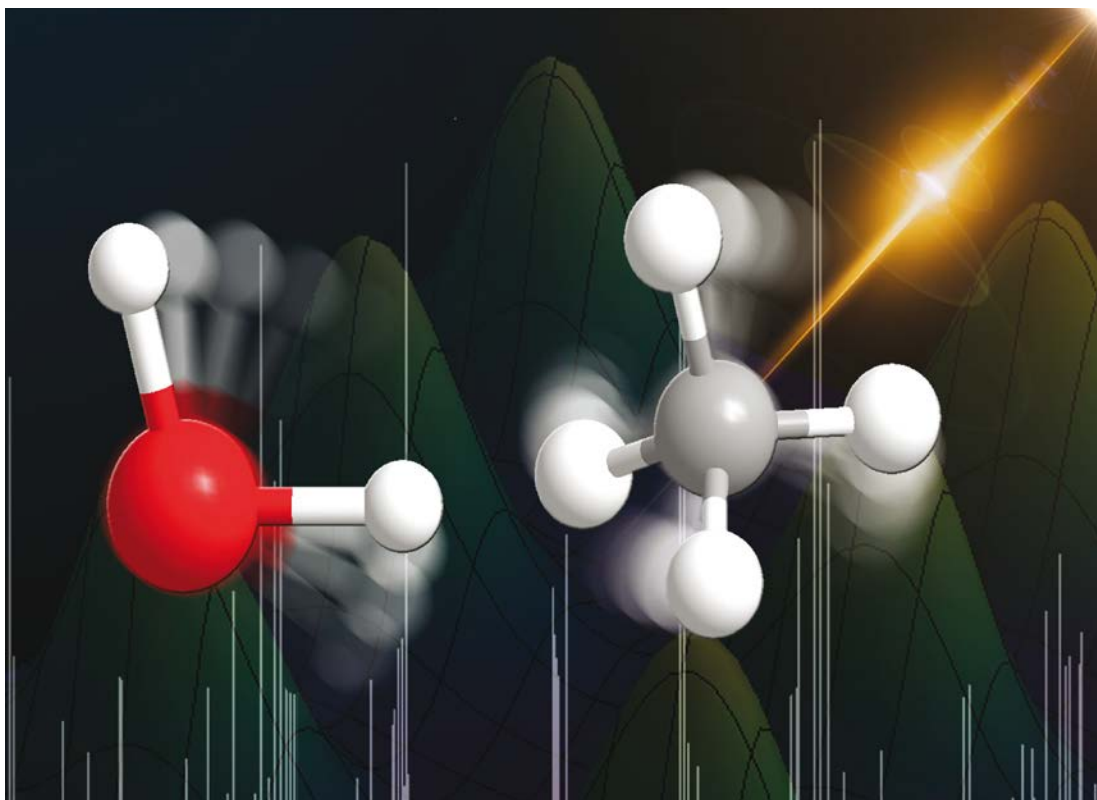
4. ábra A CH<sub>4</sub> + X reakciók tanulmányozása kapcsán a *J. Phys. Chem. A* folyóirat címlapján szereplő ábra, a közleményben az X = O, F, Cl, Br esetekre vonatkozó eredményeinket foglaltuk össze.

(2) A teljes, nem-adiabatikus effektusokkal korrigált rezgési-forgási energiaszint-készlet kiszámítására effektív nem-adiabatikus modellek (véltetően) rendkívül hatékonyan alkalmazhatóak nemcsak két-, hanem több-atomos molekulák esetén is. Bevezettünk<sup>43</sup> egy módosított Polyansky–Tennyson-modellt (forgási tömeg: magtömeg, rezgési tömeg: Moss tömeg, belső koordinátákban kifejtett Eckart-Hamilton-operátor), és ezt alkalmaztunk a H<sub>3</sub><sup>+</sup> molekula esetére a GENIUSH program kisebb módosításával. Az így számított effektív nem-adiabatikus valamint a rendelkezésre

álló, kísérletből származó empirikus (MARVEL) energiaszinteket összehasonlítottuk, és kimutattuk a nem-adiabatikus energiaszintek szisztematikus, a csupán adiabatikusan korrigált energiaszinteknél lényegesen kisebb, eltérését a kísérleti (empirikus) energiaszintektől.

- (3) A GENIUSH programot alkalmaztuk a metán-víz dimer alagútfelhasadásának és rezgési-forgási átmeneteinek kiszámítására.<sup>62</sup> A számítások lehetővé tették ezen rendkívül flexibilis rendszerre vonatkozó nagyfelbontású spektroszkópiai mérések értelmezését. A kísérleti és a számított átmenetek kvantitatív egyezést mutatnak, amely a monomerek kölcsönhatását leíró PES pontosságát is igazolja. A mért és a számított átmenetek egyik legfőbb kvalitatív érdekessége a zérusponti felhasadás  $E^-$ ,  $F_1^-$ ,  $E^+$ ,  $F_2^+$  rezgési szimmetriájú szintek esetén megfigyelhető fordított rezgési-forgási energiasorrendje. Ezáltal a metán-víz dimer egy újabb példát jelent a szerkezet nélküli molekulák<sup>58</sup> sorában.
- (4) Rezgésileg és forgásilag átlagolt hőmérséklet-függő molekulaszervezeteket határoztunk meg az  $\text{NH}_3$  molekulára. A számításokkal kísérletileg is észlelhető mennyiségeket határoztunk meg, melyek a rendelkezésünkre álló mérésekkel teljes összhangban vannak, kölcsönösen megerősítve a molekuláris tulajdonságok meghatározásának kétféle (kísérleti és elméleti) lehetőségének pontosságát.
- (5) A korábbi évek munkáját folytatva elvégeztük olyan molekulák szerkezetének meghatározását, melyek eddig nagy kihívást jelentettek a spektroszkópusok számára, minthogy nem volt világosan érthető, hogy mi okozza a pontos szerkezetmeghatározás során a problémákat. Ezt a kérdést a szubsztitúciók hatására bekövetkező tengelyforgási effektussal megválaszolva pontos „*semi-experimental*” (SE) szerkezeteket határoztunk meg több molekulára, mint a fluorbenzolok családja,<sup>26</sup> a benzonitril és a fenilacetilén.<sup>32</sup> Pontos értékeket határoztunk meg és tekintettünk át a különböző molekulákban előforduló CO kötések hosszára.<sup>15</sup> Meghatároztuk továbbá a cis,cis- és trans,trans-1,4-difluorobutadién szerkezetét.<sup>34</sup> Nagyszámú 3-, 4-, 5-, 6- és 7-atomos heterociklus szerkezeti paramétereinek pontos meghatározására is sor került.<sup>47</sup>
- (6) A  $\text{Cl} + \text{CHD}_3$  reakcióra végzett számításaink megmutatták, hogy bár a Polányi-szabályok többnyire érvényesek, az alacsony ütközési energiák esete kivételt képez.<sup>19</sup> A *Science Editors' Choice* is kiemelte eredményeinket, illetve munkánk hatására Liu és munkatársai megismételték a kísérletet, ezáltal összhangba hozva az elméleti és a kísérleti eredményeket.
- (7) A paramétertranszfer módszert a koordinátatranszfer eljárással együtt alkalmazva<sup>24</sup> minden eddiginél pontosabb becslést adtunk a pozitronium molekula,  $\text{Ps}_2 = \{e^+, e^+, e^-, e^-\}$ , néhány rezonanciaállapotának nem-relativisztikus energiájára és nem-radiatív élettartamára, valamint a hidrogénmolekula,  $\text{H}_2 = \{p^+, p^+, e^-, e^-\}$ ,  $e^3\Sigma_u^+$  és  $c^3\Pi_u^+$  elektronállapotainak alacsonyabb energiájú rezgési-forgási energiaszintjeire. (Rezonanciaállapotok paramétereinek pontosságát természetesen sokkal nehezebb megítélni, mint a kötött állapotokét, de a kísérlettel való jobb egyezés, a közeli kötött állapotok pontosabb becslése, valamint a korábbi számításokban alkalmazott közelítések alapján gondoljuk, hogy a mi eredményeink pontosabbak.) Az  $e^3\Sigma_u^+$  és a  $c^3\Pi_u^+$  elektronállapotokhoz rendelhető rovibronikus állapotok esetén azt is bemutattuk, hogy az eljárás a forgási és pálya impulzusmomentum csatlódását valóban automatikusan figyelembe veszi.





5. ábra A CH<sub>4</sub>...H<sub>2</sub>O komplex mozgását vizsgáló tanulmányunk<sup>62</sup> kapcsán a *Phys. Chem. Chem. Phys.* folyóirat borítóján megjelent kép.

- (8) Érdekes dolgot mutattunk és magyaráztunk meg a diszkrét változójú reprezentáció (DVR) kapcsán: bár a DVR reprezentáció esetében a számolt Hamilton-mátrix elemek akár nagyon pontatlanok is lehetnek, a belőlük számított sajátértékek pontosak maradnak.<sup>6</sup>
- (9) A MARVEL eljárás segítségével nagyszámú kísérleti energiaszintet határoztunk meg számos molekulára: H<sub>2</sub><sup>16</sup>O,<sup>23</sup> H<sub>3</sub><sup>+</sup>,<sup>33</sup> H<sub>2</sub>D<sup>+</sup>,<sup>25</sup> D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>,<sup>25</sup> D<sub>2</sub><sup>16</sup>O,<sup>39</sup> D<sub>2</sub><sup>17</sup>O,<sup>39</sup> D<sub>2</sub><sup>18</sup>O,<sup>39</sup> <sup>14</sup>NH<sub>3</sub>,<sup>48,55</sup> és <sup>12</sup>C<sub>2</sub>.<sup>60</sup> Bizonyos szempontból a legérdekesebb a <sup>12</sup>C<sub>2</sub> molekula energiaszintjeinek meghatározása volt, mert itt kombináltuk először a különböző elektronállapotokhoz tartozó rovibronikus szinteket egy közös spektroszkópai hálózatba.
- (10) Az IUPAC támogatásával egy széleskörű nemzetközi együttműködés keretében javaslatot tettünk nagyfelbontású molekulaszínképek kapcsán a vonalak illesztése során használt új formulára.<sup>44</sup> Javaslatunk a spektroszkópusok körében azonnal elfogadásra talált, mint azt a közleményre eddig érkezett több mint 30 hivatkozás is jelzi.
- (11) Az atom és molekulafizika esetében mind fontosabbak a pontos számított eredmények. Kísérletet tettünk annak megfogalmazására, hogy miképpen kell a bizonytalanságokat megadni különböző típusú számítások esetében.<sup>63</sup>
- (12) Bevezettük az irodalomba a szerkezetnélküli (*astructural*) molekulák fogalmát<sup>37</sup> és mindjárt több példát is adtunk ilyen molekulákra.<sup>58,62</sup> A szerkezetnélküli molekulák rezgési-forgási színképeinek értelmezéséhez új, nulladrendű modellt dolgoztunk ki.<sup>51</sup>

- (13) Megmutattuk, hogy miképpen lehet ideális gázok termokémiai függvényeit különleges pontossággal számítani a kísérleti MARVEL energiaszintek és az azokat kiegészítő variációs alapon számított rezgési-forgási energiaszintek segítségével.<sup>65</sup>
- (14) Új kémiai jelenséget, a dominó alagúthatást írtunk le az oxálsav molekula esetében.<sup>49</sup> A komoly nehézségek árán előállított kísérleti (mátrixizolációs spektroszkópiái) észlelések magyarázatához nagy mennyiségű kvantumkémiai számítást kellett elvégezni. A számításokkal sikerült megerősíteni, hogy ebben az esetben is az alagúthatás kontrollálja (*tunneling control*) a lejátszódó kémiai reakciót, ezzel is bővítve a *tunneling control*-t mutató kémiai rendszerek körét. .
- (15) Tovább tanulmányoztuk a spektroszkópiái hálózatokat, több érdekes és hasznos tulajdonságukra derítettünk fényt.<sup>38,55,56,64</sup> A tanultak hasznosítása a közeljövő egyik fontos feladata.

Nagyon fontos fejleménynek tekintem, hogy a pályázat támogatásával létrehoztunk egy nagyon pontos adatokat tartalmazó adatbázist, mely a [ReSpecTh.hu](http://ReSpecTh.hu) weboldalon található meg. Az adatbázis reakciókinetikai, spektroszkópiái és termokémiai adatokat tartalmaz, melyek jelentős részét csoportunk állította elő.

Összességében megállapítható, hogy a pályázat öt éve során a kvantumkémia, a molekulaszpektroszkópia, az *ab initio* termokémia, valamint a kis és közepes méretű molekulák szerkezetkutatása területén jelentős számú publikációban (átlagban minden hónapra jut egy tudományos közlemény) közöltünk új, többnyire jelentős érdeklődést kiváltó, alapkutatási jellegű eredményeket. Szinte minden, az előzetes munkatervben kitűzött célunkat teljesítettük, illetve túlteljesítettük, az eddig elmaradt vagy be nem fejezett módszerfejlesztések, valamint az alkalmazások döntő részén folyamatosan dolgozunk.

<sup>1</sup> C. Fábri, E. Mátyus, T. Furtenbacher, B. Mihály, T. Zoltáni, L. Nemes, A. G. Császár, Variational Quantum Mechanical and Active Database Approaches to the Rotational-Vibrational Spectroscopy of Ketene, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094307.

<sup>2</sup> J. Demaison, A. G. Császár, L. D. Margulès, H. D. Rudolph, Equilibrium Structures of Heterocyclic Molecules with Large Principal Axis Rotations upon Isotopic Substitution, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14078-14091.

<sup>3</sup> A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, G. Czakó, Fourth Age of Quantum Chemistry: Molecules in Motion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106.

<sup>4</sup> M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky, A. G. Császár, M. Berg, A. Petrigani, A. Wolf, Precision Measurements and Computations of Transition Energies in Rotationally Cold Triatomic Hydrogen Ions up to the Mid-Visible Spectral Range, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 023002.

<sup>5</sup> T. Furtenbacher, A. G. Császár, The role of intensities in determining characteristics of spectroscopic networks, *J. Mol. Struct. (Boris Galabov Special Issue)* **2012**, *1009*, 123-129.

<sup>6</sup> V. Szalay, T. Szidarovszky, G. Czakó, A. G. Császár, A Paradox of Grid-Based Representation Techniques: Accurate Eigenvalues from Inaccurate Matrix Elements, *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 636-651.

<sup>7</sup> D. Barna, B. Nagy, J. Csontos, A. G. Császár, G. Tasi, Benchmarking Experimental and Computational Thermochemical Data: A Case Study of the Butane Conformers, *J. Chem. Theory Comp.* **2012**, *8*, 479-486.

<sup>8</sup> A. G. Császár, Anharmonic Molecular Force Fields, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 273-289.

<sup>9</sup> I. Szabó, C. Fábri, G. Czakó, E. Mátyus, A. G. Császár, Temperature-Dependent, Effective Structures of the <sup>14</sup>NH<sub>3</sub> and <sup>14</sup>ND<sub>3</sub> Molecules, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*(17), 4356-4362.

<sup>10</sup> T. Szidarovszky, C. Fábri, A. G. Császár, The Role of Axis Embedding on Rigid Rotor Decomposition (RRD) Analysis of Variational Rovibrational Wave Functions, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 174112.

- <sup>11</sup> O. L. Polyansky, N. F. Zobov, I. I. Mizus, L. Lodi, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. G. Császár, O. V. Boyarkin, Global Spectroscopy of the Water Monomer, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2012**, *370*, 2728-2748.
- <sup>12</sup> T. Furtenbacher, A. G. Császár, MARVEL: Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels. II. Algorithmic Improvements, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer (Flaud, Camy-Peyret, Barbe Special Issue)* **2012**, *113*, 929-935.
- <sup>13</sup> L. C. Ch'ng, A. K. Samanta, G. Czako, J. M. Bowman, H. Reisler, Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in the water dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15430.
- <sup>14</sup> M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky, M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky, A. G. Császár, Calibration-quality adiabatic potential energy surfaces for H<sub>3</sub><sup>+</sup> and isotopologues *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184303.
- <sup>15</sup> J. Demaison, A. G. Császár, Equilibrium CO Bond Lengths, *J. Mol. Struct. (Jaan Laane Special Issue)* **2012**, *1023*, 7-14.
- <sup>16</sup> O. L. Polyansky, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, L. Lodi, T. Szidarovszky, A. G. Császár, Spectroscopy of H<sub>3</sub><sup>+</sup> Based on a New High Accuracy Global Potential Energy Surface, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2012**, *370*, 5014-5027.
- <sup>17</sup> R. Liu, M. Yang, G. Czako, J. M. Bowman, J. Li, H. Guo, Mode selectivity for a "central" barrier reaction: Eight-dimensional quantum studies of the O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>4</sub> → OH + CH<sub>3</sub> reaction on an *ab initio* potential energy surface, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3776.
- <sup>18</sup> G. Czako, Gaussian binning of the vibrational distributions for the Cl + CH<sub>4</sub>(*v*<sub>4/2</sub>=0,1) → H + CH<sub>3</sub>Cl (*n*<sub>1</sub>*n*<sub>2</sub>*n*<sub>3</sub>*n*<sub>4</sub>*n*<sub>5</sub>*n*<sub>6</sub>) reactions, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7467.
- <sup>19</sup> Z. Zhang, Y. Zhou, D. H. Zhang, G. Czako, J. M. Bowman, Theoretical study of the validity of the Polanyi rules for the late-barrier Cl + CHD<sub>3</sub> reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3416.
- <sup>20</sup> G. Czako, J. M. Bowman, Dynamics of the O(<sup>3</sup>P) + CHD<sub>3</sub>(*v*<sub>CH</sub>= 0, 1) reactions on an accurate *ab initio* potential energy surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 7997.
- <sup>21</sup> R. Liu, M. Yang, G. Czako, J. M. Bowman, J. Li, H. Guo, Mode selectivity for a "central" barrier reaction: Eight-dimensional quantum studies of the O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>4</sub> → OH + CH<sub>3</sub> reaction on an *ab initio* potential energy surface, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3776.
- <sup>22</sup> E. Mátyus, M. Reiher, Molecular Structure Calculations: a Unified Quantum Mechanical Description of Electrons and Nuclei Using Explicitly Correlated Gaussian Functions and the Global Vector Representation, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 024104.
- <sup>23</sup> 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, I. I. Mizus, IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part III. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2013**, *117*, 29-58.
- <sup>24</sup> E. Mátyus, On the Calculation of Resonances in pre-Born–Oppenheimer Molecular Structure Theory, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 7195.
- <sup>25</sup> T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, C. Fábri, A. G. Császár, MARVEL Analysis of the Rotational-Vibrational States of the Molecular Ions H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> and D<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Themed Issue on Spectroscopy and Dynamics of Medium-Sized Molecules and Clusters)* **2013**, *15*, 10181-10193.
- <sup>26</sup> J. Demaison, H.-D. Rudolph, A. G. Császár, Deformation of the Benzene Ring upon Fluorination: Equilibrium Structures of All Fluorobenzenes, *Mol. Phys. (Trygve Helgaker Special Issue)* **2013**, *111*(9-11), 1539-1562.
- <sup>27</sup> C. Fábri, A. G. Császár, G. Czako, Reduced-Dimensional Quantum Computations for the Rotational-Vibrational Dynamics of F<sup>-</sup>-CH<sub>4</sub> and F<sup>-</sup>-CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A (Joel Bowman Festschrift)* **2013**, *117*, 6975-6983.
- <sup>28</sup> G. Czako, Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the Br(<sup>2</sup>P, <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) + CH<sub>4</sub> → HBr + CH<sub>3</sub> reaction, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134301.
- <sup>29</sup> B. Simmen, E. Mátyus, M. Reiher, Elimination of the Translational Kinetic Energy Contamination in pre-Born–Oppenheimer Calculations, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 2086.
- <sup>30</sup> T. Szidarovszky, A. G. Császár, Low-Lying Quasibound Rovibrational States of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, *Mol. Phys. (Martin Quack Special Issue)* **2013**, *111*(14-15), 2131-2146.

- <sup>31</sup> I. Szabó, A. G. Császár, G. Czakó, Dynamics of the  $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$   $S_N2$  Reaction on a Chemically Accurate Potential Energy Surface, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4362-4370.
- <sup>32</sup> H. D. Rudolph, J. Demaison, A. G. Császár, Accurate Determination of the Deformation of the Benzene Ring upon Substitution: Equilibrium Structures of Benzonitrile and Phenylacetylene, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12969-12982.
- <sup>33</sup> T. Furtenbacher, T. Szidarovszky, E. Mátyus, C. Fábri, A. G. Császár, Analysis of the Rotational-Vibrational States of the Molecular Ion  $H_3^+$ , *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 5471-5478.
- <sup>34</sup> J. Demaison, A. G. Császár, P. Groner, H. D. Rudolph, N. C. Craig, Semiexperimental Equilibrium Structures of *cis,cis*- and *trans,trans*-1,4-Difluorobutadiene by the Mixed Estimation Method and Definitive Relative Energies of the Isomers, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*(49), 13166-13175.
- <sup>35</sup> C. Fábri, E. Mátyus, A. G. Császár, Numerically Constructed Internal-Coordinate Hamiltonian with Eckart Embedding and Its Application for the Inversion Tunnelling of Ammonia, *Spectrochim. Acta A* **2014**, *119*, 84-89.
- <sup>36</sup> 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 Database of Water Transitions from Experiment and Theory (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*(1), 71-83.
- <sup>37</sup> C. Fábri, J. Sarka, A. G. Császár, Communication: Rigidity of the Molecular Ion  $H_5^+$ , *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 051101.
- <sup>38</sup> T. Furtenbacher, P. Árendás, G. Mellau, A. G. Császár, Simple Molecules as Complex Systems, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4654.
- <sup>39</sup> 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, 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* **2014**, *142*, 93-108.
- <sup>40</sup> T. Szidarovszky, A. G. Császár, Grid-based Empirical Improvement of Molecular Potential Energy Surfaces, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6256-6265.
- <sup>41</sup> C. Fábri, T. Furtenbacher, A. G. Császár, A hybrid variational-perturbational nuclear motion algorithm, *Mol. Phys.* **2014**, *112*(18), 2462-2467.
- <sup>42</sup> B. Simmen, E. Mátyus, M. Reiher, Electric Transition Dipole Moment in pre-Born-Oppenheimer Molecular Structure Theory, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 154105.
- <sup>43</sup> E. Mátyus, T. Szidarovszky, A. G. Császár, Modelling Non-Adiabatic Effects in  $H_3^+$ : Solution of the Rovibrational Schrödinger Equation with Motion-Dependent Masses and Mass Surfaces, *J. Chem. Phys.* **2014**, *114*, 154111.
- <sup>44</sup> J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, J.-M. Hartmann, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo, O. L. Polyansky, Recommended Isolated-Line Profile for Representing High-Resolution Spectroscopic Transitions (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1931-1943.
- <sup>45</sup> G. Czakó, A. G. Császár, H. F. Schaefer, Surprising Quenching of the Spin-Orbit Interaction Significantly Diminishes  $H_2O...X$  [ $X = F, Cl, Br, I$ ] Dissociation Energies, *J. Phys. Chem. A (David R. Yarkony Festschrift)* **2014**, *118*, 11956-11961.
- <sup>46</sup> T. Szidarovszky, A. G. Császár, Toward Accurate Thermochemistry of the  $^{24}MgH$ ,  $^{25}MgH$ , and  $^{26}MgH$  Molecules at Elevated Temperatures: Corrections Due to Unbound States, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 014103.
- <sup>47</sup> A. G. Császár, J. Demaison, H. D. Rudolph, Equilibrium Structures of Three-, Four-, Five-, Six-, and Seven-Membered Unsaturated N-containing Heterocycles, *J. Phys. Chem. A (Special Issue on the 25<sup>th</sup> Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics)* **2015**, *119*, 1731-1746.
- <sup>48</sup> A. R. Al Derzi, T. Furtenbacher, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, A. G. Császár, MARVEL Analysis of the Measured High-Resolution Spectra of  $^{14}NH_3$ , *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **2015**, *116*, 117-130.

- 
- <sup>49</sup> P. R. Schreiner, J. P. Wagner, H. P. Reisenauer, D. Gerbig, D. Ley, J. Sarka, A. G. Császár, A. Vaughn, W. D. Allen, Domino Tunneling, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7828-7834.
- <sup>50</sup> J. Tennyson, A. G. Császár, Spectroscopy of Water, *Chem. Int.* **2015**, *37*, 25-26.
- <sup>51</sup> J. Sarka, C. Fábri, T. Szidarovszky, A. G. Császár, Z. Lin, A. B. McCoy, Modelling Rotations, Vibrations, and Rovibrational Couplings in Astructural Molecules – A Case Study Based on the H<sub>5</sub><sup>+</sup> Molecular Ion, *Mol. Phys. (Nicholas C. Handy Special Issue)* **2015**, *113*, 1873-1883.
- <sup>52</sup> A. G. Császár, T. Furtenbacher, Zero-Cost Estimation of Zero-Point Energies, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10229-10240.
- <sup>53</sup> I. Szabó, G. Czakó, Revealing a double-inversion mechanism for the F<sup>-</sup> + CH<sub>3</sub>Cl S<sub>N</sub>2 reaction, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5972.
- <sup>54</sup> B. Simmen, E. Mátyus, M. Reiher, Relativistic Kinetic-Balance Condition for Explicitly Correlated Basis Functions, *J. Phys. B* **2015**, *48*, 245004.
- <sup>55</sup> A. G. Császár, T. Furtenbacher, Promoting and Inhibiting Tunneling via Nuclear Motions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1092-1104.
- <sup>56</sup> P. Árendás, T. Furtenbacher, A. G. Császár, On Spectra of Spectra, *J. Math. Chem.* **2016**, *54*, 806-822.
- <sup>57</sup> A. G. Császár, G. Chambaud, R. Linguerri, M. Hochlaf, Les mouvements des molécules: des outils en développement pour explorer la matière, *Act. Chim. J.* **2016**, *404*, 22-27.
- <sup>58</sup> J. Sarka, A. G. Császár, Interpretation of the Vibrational Energy Level Structure of the Astructural Molecular Ion H<sub>5</sub><sup>+</sup> and All of Its Deuterated Isotopomers, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 154309.
- <sup>59</sup> Y. Ajali, T. Trabelsi, O. Denis-Alpiraz, T. Stoecklin, A. G. Császár, M. Mogren Al-Mogren, J. S. Francisco, M. Hochlaf, Vibrational Memory in Quantum Localized States, *Phys. Rev. A* **2016**, *93*, 052514.
- <sup>60</sup> T. Furtenbacher, I. Szabó, A. G. Császár, P. F. Bernath, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, Experimental Energy Levels and the Related High-Temperature Partition Function of the <sup>12</sup>C<sub>2</sub> Molecule, *Astrophys. J. Suppl.* **2016**, *224*, 44.
- <sup>61</sup> J. Sarka, D. Lauvergnat, V. Brites, A. G. Császár, C. Léonard, Rovibrational Energy Levels of the F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O) and F<sup>-</sup>(D<sub>2</sub>O) Complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 17678-17690.
- <sup>62</sup> J. Sarka, A. G. Császár, S. C. Althorpe, D. J. Wales, E. Mátyus, Rovibrational Transitions of the Methane-Water Dimer from Intermolecular Quantum Dynamical Computations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22816-22826.
- <sup>63</sup> H. Chung, B. J. Braams, K. Bartschat, A. G. Császár, G. W. F. Drake, T. Kirchner, V. Kokoouline, J. Tennyson, Uncertainty Estimates for Theoretical Atomic and Molecular Data, *J. Phys. D* **2016**, *49*, 363002.
- <sup>64</sup> A. G. Császár, T. Furtenbacher, P. Árendás, Small Molecules – Big Data, *J. Phys. Chem. A* **2016**, közlés alatt.
- <sup>65</sup> T. Furtenbacher, A. G. Császár, T. Szidarovszky, J. Hruby, O. L. Polyansky, J. Tennyson, Definitive High-Temperature Ideal-Gas Thermochemical Functions of the H<sub>2</sub><sup>16</sup>O Molecule, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2016**, közlés alatt.
- <sup>66</sup> D. Papp, T. Szidarovszky, J. Sarka, E. Mátyus, A. G. Császár, M. Hochlaf, T. Stoecklin, Bound and Unbound Rovibrational States of the Ar-NO<sup>+</sup> Complex from Variational and Scattering Computations, *J. Chem. Phys.* **2016**, közlés alatt.
- <sup>67</sup> A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, I. Szabó, J. Sarka, Molecular Structure and Dynamics, *Magy. Kém. Foly.* **2012**, *118(2-4)*, 181-189 (in Hungarian).