

# Digitális kémia

Császár Attila<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>ELTE-MTA Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Az utóbbi évtizedekben a ma már több mint 90 éves múltra visszatekintő kvantumkémia – a modern kémia egyetlen általános érvényűnek tekintett elmélete – soha nem látott és sokak által talán nem is várt mértékű fejlődésen ment keresztül. A fejlődés eredményeként mind szélesebb körben lehet (bevallottan változó mértékű) sikerrel alkalmazni a kvantumkémiaiát a különböző természettudományos területek számára érdekes gyakorlati és elméleti problémák vizsgálatakor. Igaz ez a mérnöki alkalmazásokra is, ahol az elmélet és a modellezés szintén egyre fontosabb szerepet játszik. A kvantumkémiai igénybe vevő alkalmazások sikerének egyik kulcsa de egyben feltétele is az elméleti eszköztár és a módszertan példátlan ütemű fejlődése. A XXI. század embere számára értelemszerűen a másik pillér a számítógépek és a számítási kapacitás rendkívüli mértékű (gyakran exponenciálisnak nevezett) bővülése.

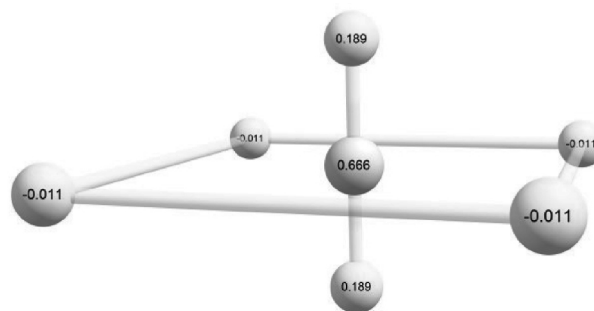
Ezek a változások és uralkodó trendek azt eredményezték, hogy mind a számítógépek, mind a (többnyire ma még talán nem is kvantumkémiai, hanem klasszikus kémiai) számítások egyre nagyobb teret nyernek a természettudományokban, ezen belül a kémiában. Ugyanakkor a „hétköznapi” gyakorló kémikusok mind kísérleti, mind elméleti vizsgálataik során egyre nagyobb mennyiségű adatot (információt) generálnak, egyre gyorsuló ütemben. Ez az információhalmaz a legegyszerűbb esetekben csupán egyre részletesebb jegyzőkönyveket jelent (persze ezek digitalizálása, tárolása és egy kisebb-nagyobb közösség számára történő hozzáférhetővé tétele magában is komoly informatikai feladat), de a mérési adatok mennyisége is rendkívüli növekedést mutat, így a mérési adatok értelmezése is egyre nagyobb és összetettebb feladat, szükségessé téve a kísérlet, az elmélet és az informatika egyre szorosabb összefonódását.

Nagyon fontos azt is hangsúlyozni, hogy a kémiai szempontból releváns, szerteágazó, egyre összetettebb kísérleti technikák és az elmélet kéz a kézben zajló fejlődése miatt a számítástechnika, az informatika, az adatbázisok (és az adatbányászat) és az információs rendszerek felhasználása is elérkezett a kémiába, ahogy a nagyadatok (*big data*) is. Míg a XX. század előtt a kémiai jellegű információ alapvetően egyszerű és egyszerűen reprezentálható volt, manapság ez már messze nem igaz. Extrém példaként gondolhatunk a csillagos eget pásztázó távcsövekre, az élet jelei és nyomai után kutatók által generált elképesztő mennyiségű, alapvetően nyílt hozzáférésű adathalmazra, mely a világegyetem kémiájáról nyújt alapvető információt. Megállapíthatjuk, hogy egyre

gyorsuló ütemben a *kísérlet-elmélet-információ* háromszög határozza meg a modern kémia fejlődésének irányát. Ez azzal jár, hogy különös hangsúlyt kapnak a kémián belül azok a területek, ahol ez a három összetevő egyszerre van jelen és egyszerre meghatározó. A fizika után a kémiába is elérkezett a digitális kor, ennek megfelelően lehet beszélni manapság már digitális kémiáról.

A szinte bárhol hozzáférhető 4G (rövidesen 5G) kapcsolati lehetőségek és az oktatási környezetben (is) a világ fejlettebb részén széleskörűen rendelkezésre álló Wi-Fi forradalmi változást hoztak a kémiában. Nem csupán kívánatos, de meglehetősen egyszerűvé is vált a nagy adathalmazok megosztása és kezelése, a *kémiai információs rendszerek* kialakítása. A kémiai információs rendszerekben nem csupán adatokat lehet tárolni és kezelni (ilyen adatbázisra példa a NIST (National Institute of Standards and Technologies) által a <https://www.nist.gov/> honlapon rendelkezésre bocsátott kémiai adatok halmaza (pl. Chemistry WebBook és Standard Reference Data)), de megfelelő számítógépes programok (melyek vagy a szerver vagy a felhasználói oldalon futnak) is rendelkezésre állnak az adatok megjelenítésére és kezelésére. Nem csupán a digitális kémia, de az *aktív adatbázisok* korát is éljük.

Visszatérve a kvantumkémia, a kutatás<sup>1</sup> és a kvantumkémia negyedik korszakában,<sup>2</sup> ahol manapság élünk, egyre elfogadottabbá válik nem csak az elektronok mozgásának egyre részletesebb vizsgálata, hanem a magmódszerek egyre pontosabb figyelembe vétele a kémiai történések vizsgálatakor. A kvantumkémia két fő területét (elektron- és magmódszerek) nagyban segítik, gyakran fejlődésüket meg is határozzák a legújabb kísérleti technikák segítségével mérhető és értelmezendő eredmények. Kísérleti oldalról az attoszekundumos lézertechnikák segítenek betekintést nyerni a rendkívül gyors kémiai folyamatokba, mint például az elektronszerkezet időbeli fejlődése. A



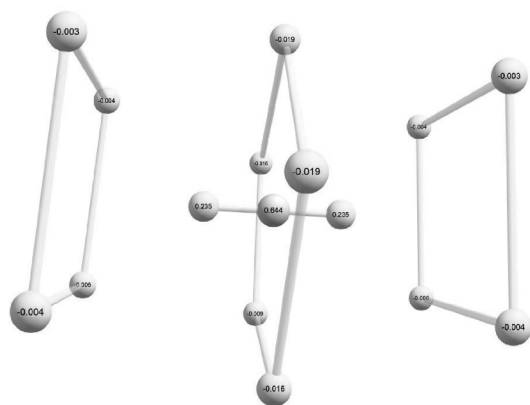
1. ábra A  $\text{HHe}_6^+$  komplex szerkezete (középen a protonnal) és az atomok Mulliken töltései

\* e-mail: csaszarag@caesar.elte.hu

molekulák és a kémiai reakciók lézerek segítségével történő kontrollja<sup>3</sup> is egyre inkább megvalósíthatónak tűnik. Ami a hőmérsékleti skálát illeti, különböző, de azonos elvi alapon megérthető kémiai történések lépnek fel a csillagközi tér alacsony, 10 K-es hőmérsékletén, illetve a földi égési rendszerek mintegy 1500 K-es hőmérsékletén, vagy a magas hőmérsékletű bolygók és alacsony hőmérsékletű csillagok légkörében. A lejátszódó folyamatok *kísérleti* vizsgálata nem igazán lehetséges (és manapság már ki lehet jelenteni, talán nem is kívánatos) ezen a rendkívül széles (0 – 3000 K) hőmérsékleti skálán, hiszen a kísérleti (például analitikai célú spektroszkópiai) eredmények előállítására és tárolására sem lehetséges az összes hőmérsékleten, ahol arra szükség lehet. Sokkal célszerűbb a kísérlet és elmélet közös alkalmazása, kihasználva például azt az általánosan előforduló sajátosságot, hogy a kísérletek pontos, de korlátozott információt, míg a számítások kevésbé pontos, de teljes információt képesek szolgáltatni.

Meg lehet nevezni a kémiának néhány területét, ahol az elmélet ma már több szempontból is a kísérleti kémia egyenrangú partnerének tekinthető. Ide tartozik a reakciókinetika, a molekulaszpektroszkópia és a termokémia. Ezeken a területeken a digitális kémia (a maga kísérlet-elmélet-információ paradigmájával) kiválóan működik, egyre inkább megvalósul a kísérlet-elmélet-információ hármas egymást kölcsönösen segítő és megtermékenyítő kapcsolódása.

Jelen közleményben először két érdekes, az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport (KKRK) által elért alapvető eredmény rövid áttekintése következik a kísérlet és az elmélet gyümölcsöző kölcsönhatásának demonstrálása céljából. Ezek a fejezetek az elérhető számítási és kísérleti lehetőségeket hivatottak demonstrálni, bevallottan csupán a molekulaszpektroszkópia területén. Majd olyan eszközök és információs rendszerek áttekintésére kerül sor, melyek nemzetközi érdeklődésre érdemesek és demonstrálják a digitális kémia számos, a KKRK által megvalósított lehetőségét. Az itt tárgyalt, hazai fejlesztésű ReSpecTh (Reaction Kinetics, Spectroscopy, Thermochemistry) információs rendszer a digitális kémiára jellemző *kísérlet-elmélet-információ* kölcsönhatást hivatott illusztrálni.



2. ábra A  $\text{HHe}_{15}^+$  komplex szerkezete (középen a protonnal) és az atomok Mulliken töltései

## 2. Mikroszkópikus szuperfluiditás

A kísérleti technikák fejlődésével egyre alacsonyabb hőmérsékletek (akár mikro- és nano-K) váltak elérhetővé<sup>4</sup> és ezen az alacsony hőmérsékleten lehetővé vált új anyagi tulajdonságok részletekbe menő vizsgálata.

Az egyik ilyen érdekes, új típusú, csupán 20 éve felismert<sup>5</sup> anyagi tulajdonság a mikroszkópikus szuperfluiditás jelensége. A szuperfluiditás a bozon jellegű  $^4\text{He}$  izotóphoz köthető, ez a klasszikus folyadék a  $T = 2.12$  K-es átmeneti hőmérséklet alatt egészen különleges makroszkópikus tulajdonságokat vesz fel (a fermion típusú  $^3\text{He}$  izotóp esetében az átmeneti hőmérséklet sokkal alacsonyabb, mindössze  $3 \times 10^{-3}$  K). Ezen nem-klasszikus tulajdonságok közé tartozik az eltűnő viszkozitás, az ellenállás nélküli folyás, a szuperfluid folyadék azon tulajdonsága, hogy ki tud „mászni” az edényből a gravitáció ellenében, illetve az ún. szökőkút effektus. A szuperfluid héliumot szokás az anyag negyedik aggregációs állapotának nevezni, a szilárd, a folyadék és a gáz állapotok mellett. Az elmélet a szuperfluiditást (és a szorosan ide kapcsolódó Bose-Einstein kondenzátumokat) makroszkópiusan globális hullámfüggvényekkel azonosítja, melyek kiterjednek a teljes rendszerre.

A vegyész számára ugyanakkor nagyon fontos és érdekes kérdés, hogy mi az a legkisebb, mikroszkópikus anyagi rendszer, ami már a makroszkópiusan megismert szuperfluiditáshoz hasonló viselkedést mutat. Ez a kérdés különösen akkor vált érdekessé, amikor a  $^4\text{He}$  nanocseppeket mind nagyobb mértékben kezdték alkalmazni spektroszkópiai mérésekben, hiszen a  $^4\text{He}$  nanocsepp az ideálisnak tekinthető spektroszkópiai mátrix.<sup>6</sup> A vizsgálatok érdekes eredményre vezettek: több lineáris (így egyszerű színekkel rendelkező) molekula esetében, mint az OCS vagy az  $\text{N}_2\text{O}$ , a rendkívül tiszta  $^4\text{He}$  cseppekben mért infravörös (IR) színkép egészen hasonlóan nézett ki, mint a lineáris molekulák gázfázisú színképe: a folyadékokban mért színképekre egyáltalán nem jellemző éles csúcsokat mértek, a forgási sávok könnyen azonosíthatóak voltak. A nem szuperfluid  $^3\text{He}$ -ban végzett mérések nem eredményeztek hasonlóan keskeny vonalakat. A kísérleti észlelések magyarázata a mikroszkópikus szuperfluiditás jelensége: egy kisebb He-szolvatált mag belső mozgása függetlenné válik a mátrixtól.

A H és a He a világegyetemben leggyakrabban előforduló két elem, vegyületeiknek különleges szerep kellett hogy jusson a világegyetem és a kémiai elemek keletkezésének korai szakaszában. Ennek megfelelően minimum asztronómiai szempontból érdekes minden vegyületük tanulmányozása, még ha földi körülmények között szintetikus előállításuk nem is annyira egyszerű. A talán legegyszerűbb stabil HHe vegyületek akkor képződnek, ha a protont He-mal szolvatáljuk. Érdekes tanulsága vonatkozó számításainknak és méréseinknek,<sup>7</sup> hogy mennyire stabil a lineáris  $\text{HHe}^+$  és a  $\text{HHe}_2^+$  molekula, melyeket rendkívül rövid (1 Å-nél rövidebb) HHe távolság jellemez.

Még a nagyobb  $\text{HHe}_n^+$  komplexek is csupán kevés elektront tartalmaznak, így alacsony  $n$  értékekre rendkívül magas szintű elektronszerkezet számításokat is el lehet végezni. Szintetikus és mérési szempontból is könnyebben kezelhetők a kisebb komplexek, bár a mikroszkópikus szuperfluiditás kísérleti bizonyításához a  $\text{HHe}_n^+$  komplexek esetében a nagyobb, közel 20 He atomot tartalmazó komplexek spektroszkópiai vizsgálata lenne kívánatos.<sup>7</sup>

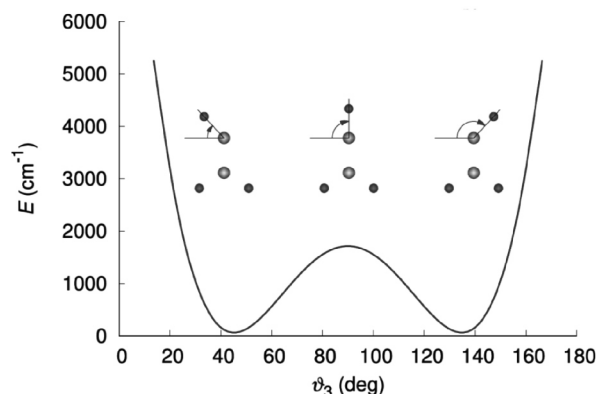
Különleges stabilitással rendelkezik a He evaporációja szempontjából a  $\text{HHe}_6^+$  komplex, melynek egyensúlyi szerkezete az 1. ábrán látható. Jól látható, hogy az első He-szolvatációs szféra a legnagyobb pozitív parciális töltéssel rendelkező proton körül alakul ki. Amint a 2. ábrán látható, további két szolvatációs szféra kialakítására is van lehetőség: ezek a  $\text{HHe}_2^+$  „mag” két pozitív töltésű He atomja körül alakulnak ki. Míg a központi szféra preferáltan öt He atomot, a külső szférák négy He atomot tartalmaznak. A kvantumkémiai számításokkal támogatott predisszociációs IR spektroszkópiai mérések, melyek egy 22-pólusú ionspádát és szabad-elektron lézert (FEL) alkalmaznak,<sup>7</sup> remélhetően már a közeljövőben bizonyíthatják a  $\text{HHe}_n^+$  ( $n \geq 18$ ) komplexek mikroszkópikus szuperfluiditását. A kisebb komplexek színképeinek vizsgálata pedig nem csupán asztronómiai szempontból fontos, hanem hozzájárul a kváziszerkezetű molekulák<sup>8</sup> dinamikai viselkedésének pontosabb megértéséhez is.

### 3. Alagúthatás

Bár sokan csupán nem releváns érdekességként tekintenek az alagúthatásra, ma már bizonyított, hogy az alagúthatás alapvető fontosságú kémiai jelenség. Az alagúthatás akár a különböző reakcióutak preferenciáját is meghatározza,<sup>9</sup> így különösen alacsony hőmérsékleten figyelembe vétele mindenképpen indokolt a reakciómechanizmusok vizsgálatakor, illetve az alagúthatás (például proton vándorlás formájában) az élő szervezetben lejátszódó reakciók kapcsán is előfordul.

A legtöbb vegyész az alagúthatással az ammónia inverziós mozgása kapcsán találkozhat, ahol az ammónia molekula színképeiben található felhasadásokat magyarázza. A KKRK-ban folyó kutatások során az ammónia molekula érdekes példáját szolgáltatta az *alagúthatás kontrolljának*, melyet akár a belső mozgások gerjesztésével,<sup>10</sup> akár külső lézertérrel<sup>3</sup> el lehet érni. A végzett vizsgálatok erősen építettek mind az elérhető elméleti, mind a kísérleti, mind az informatikai adatokra és eszközökre.

Az alagúthatás jelenségét részletekbe menően vizsgáltuk a vinil gyök és egyes deuterált származékai esetében is.<sup>11</sup> Variációs jellegű, a rendszer permutációs-inverziós szimmetriáját is figyelembe vevő magmozgás számításokat alkalmazó vizsgálataink egyik érdekes eredménye, hogy a 3. ábrán látható, a szokásoknak megfelelően felvett egy-dimenziós potenciális energia görbe nem tükrözi hűen a gyököt jellemző magmozgásokat. Bár a „magányos” H a vinil gyök egyik „végén” található, a számított és mért eredményeket csak úgy lehet megérteni, ha egyszerre



3. ábra A vinil gyök H atomjának mozgását korlátozó egy-dimenziós potenciális energia görbe

vesszük figyelembe a C-H és a C-H<sub>2</sub> hajlítási mozgásokat. Az alagúthatás „ki- és bekapcsolásának” egy érdekes lehetőségére világítottunk rá, ugyancsak a vinil gyök esetében.<sup>11</sup> Amennyiben a vinil gyök CH<sub>2</sub> csoportjában egy H-D helyettesítést hajtunk végre, úgy a legalsó rezgési állapotokra az alagúthatás leállítható, viszont az ismételt fellép a kissé magasabban gerjesztett állapotokra. Ez az alagúthatás kapcsolás (*tunneling switching*) jelensége, mely már kísérletileg is megfigyelésre került.<sup>12</sup>

### 4. A ReSpecTh információs rendszer

A KKRK saját kutatási eredményeinek tárolására, az eredményekhez történő általános hozzáférés biztosítása céljából fejlesztette ki a ReSpecTh (*Reaction Kinetics, Spectroscopy, Thermochemistry*) információs rendszert, mely a <http://ReSpecTh.hu/> oldalon érhető el.

A reakciókinetikai, spektroszkópiai és termokémiai adatbázisokban elhelyezett adatokat eredeti tudományos közleményekben adtuk meg. Továbbra is ez tűnik a kívánatos gyakorlatnak, hiszen máshogy kell kezelni az adatokat a tudományos közleményekben, illetve az adatbázisokban. Ugyanakkor az adatbázisban lévő, önálló verziószámmal rendelkező adatok közzététele is fontos a tudományos és mérnöki közösség számára, mert így könnyen megvalósítható az adatok folyamatos, aktív javítása.

#### 4.1. Reakciókinetika

A reakciókinetikában meghatározó fontosságú a sebességi együtthatók minél szélesebb hőmérsékleti tartományon megvalósuló ismerete. A kívánatos hőmérsékleti tartomány kezd egyre inkább kitolódni, például az asztronómiával és az égési rendszerekkel foglalkozók egyre szélesebb hőmérséklet, nyomás és összetétel tartományban képesek méréseket végezni, melyek értelmezéséhez elkerülhetetlenül szükségesek kinetikai adatok is. Több fontos reakciórendszer esetében<sup>13,14</sup> tartalmazza a ReSpecTh adatbázis a mért kísérleti adatokat, valamint a belőlük származtatható, legjobbnak tekintett hőmérsékletfüggő kinetikai együtthatókat.

## 4.2. Spektroszkópia

A spektroszkópiai hálózatok elméletének kidolgozása<sup>15,16</sup> elvezetett a MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels)<sup>17-19</sup> eljárás kidolgozásához. A mintegy 10 éve kifejlesztett MARVEL eljárás már több mint 20 molekula esetében eredményezte a nagyfelbontású spektroszkópiai mérések eredményeinek kiértékelését, validálását, s a megbízható kísérleti adatokból a forgási-rezgési-elektronikus (rovibronikus) energiaszintek meghatározását. Új és érdekes fejlemény a MARVEL eljárással kapcsolatban, hogy azt középiskolások tudományos kutatásba történő bevonására is fel lehetett használni Nagy-Britanniában (az ORBYTS program keretében), Ausztráliában és Magyarországon is.<sup>20</sup>

A digitális kémiai korszakot, annak kihívásait és eredményeit talán legjobban a MARVEL információs rendszer kapcsán lehet illusztrálni. A MARVEL adatbázisban szerepel minden, az irodalomban egy adott molekulára közölt rezgési-forgási-elektronikus átmenet, így az adatbázis adott verziója reprezentálja a kísérletileg elérhető információt (ez mintegy negyed millió átmenetet jelent a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O molekula esetén, mely több mint 100 forrásból került összegyűjtésre). A MARVEL eljárás alapuló, C++ nyelven íródott MARVEL program<sup>17-19</sup> alkalmazásakor sor kerül a kísérleti eredmények, az asszignált rovibronikus átmenetek validálására, majd a validált átmenetekből a kísérleti információ kompakt reprezentálására sokkal alkalmasabb rovibronikus energiaszintek meghatározására a súlyozott legkisebb négyzetek módszere segítségével. Az így kapott empirikus energiaszintek bizonytalansága (mely akár 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-9</sup> cm<sup>-1</sup> is lehet) jól tükrözi a kísérleti adatokban meglévő bizonytalanságokat, ezzel segítve mind a további méréseket végző spektroszkópusok, mind az energiaszinteket és az átmeneteket modellezési feladatok megoldására alkalmazó kutatók és mérnökök munkáját.

## 4.3. Termokémia

Háromatomos félmerev molekulák esetén, mint például a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, a kötött rezgési-forgási állapotok száma az első disszociációs határig nagyságrendileg egy millió<sup>21</sup> (három millió a D<sub>2</sub>O molekulákra<sup>22</sup>), nagyobb molekuláknál értelemeszerűen jóval nagyobb. Kísérleti úton ezen energiaszintek közül mintegy 20 ezret sikerült megismerni az elmúlt 100 év több mint 100 publikációja segítségével.<sup>23</sup> Az egymillió energiaszint akár több milliárd rezgési-forgási átmenetet határoz meg (a mérési módszerre jellemző kiválasztási szabályok és a magspin statisztika segíti az elméleti számításokat), ehhez az elméleti számhoz kell viszonyítani az eddig megmért mintegy negyed millió átmenetet. Világos, hogy a modern adatbázisokban ez a hatalmas adatmennyiség elhelyezhető, de az adatok használatához mindenképpen szükséges a kísérlet-elmélet-informatika kapcsolatrendszer optimális kezelése.

Ha rendelkezésre áll valamely molekula esetében az összes rovibronikus energiaszint (az elmélet az összes energiaszintet szolgáltatja, többnyire nem túl pontosan, míg kísérletileg csupán az energiaszintek egy részét sikerülhet meghatározni, de azok nagyságrendekkel pontosabban érhetők el), akkor meg lehet határozni az ideális gáznak tekintett molekula esetében az állapotösszeget (partíciós

függvényt) a direkt összegzés módszerével. Az állapotösszegeből jól ismert képletek segítségével pedig ki lehet számítani az összes termokémiai függvényt.

Az IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) a közelmúltban új állapotegyenletek meghatározása mellett döntött a „normál” és a nehézvízre. Az IAPWS felkérése alapján hibrid energiakészletet határoztunk meg a H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, D<sub>2</sub><sup>16</sup>O, D<sub>2</sub><sup>17</sup>O és D<sub>2</sub><sup>18</sup>O molekulákra. A megoldás lényege, hogy amennyiben nem áll rendelkezésre kísérleti (empirikus) energiaszint a MARVEL analízisek eredményeként, úgy variációs alapú magmozgás számítással, nagy pontosságú potenciális energia hiperfelületek segítségével számított energiaszintekkel egészítjük ki az adatokat, majd a direkt összegzés módszere segítségével állapotösszegeket és termokémiai függvényeket számítunk 1 K-es felbontás mellett 0 – 6000 K között.<sup>21,22</sup>

A ReSpecTh információs rendszer termokémiai fejezete tartalmazza mindezen állapotösszegeket (továbbá más, a KKRK keretein belül meghatározott állapotösszegeket is), illetve a Burcat által a molekulák és gyökök egy rendkívül nagy csoportjára meghatározott képződési entalpiákat, melyek az eredeti oldal tükrözéseként állnak elő.

## 5. MARVEL és HITRAN

A digitális kémia korszakát meghatározó spektroszkópiai adatbázisok közül a világon a legfontosabbnak a HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database, <https://hitran.org>) tekinthető, mely a légkörök radiatív transzfer folyamatai szempontjából legfontosabb 48 molekulára (és izotopológiáikra) tartalmaz rendkívül nagy mennyiségű spektroszkópiai adatot. Ezt az adatbázist használják a legtöbb mérnöki és tudományos modellezési kódban, ahol ún. *line-by-line* spektroszkópiai adatra van szükség.

A MARVEL eljárás során a 9 víz izotopológra validált rezgési-forgási energiaszint és átmenet információ már a HITRAN 2016 adatbázis<sup>24</sup> részét képezi (a víz az 1-es számú molekula). Valószínűsíthető, hogy a HITRAN információs rendszer következő kiadásában még nagyobb számmal fognak szerepelni olyan molekulák és rovibronikus spektroszkópiai adatok, melyek meghatározásában döntő szerep jutott a MARVEL eljárásnak.

## 6. Összefoglalás

A digitális kémia korszakában a kísérlet-elmélet-információ hármassá már közel azonos súllyal szerepel a vegyészeti mindennapi feladatainak végrehajtása során. A digitális kémia jelenti például kémiai kutatási jegyzőkönyvek és kémiai mérési eredmények digitalizálását és kereshető megosztását, kémiai információs rendszerek létrehozását és adatbázisok használatát, a kémiai modellezés egyre komolyabb elméletek és egyre pontosabb mérési adatok felhasználásával történő végrehajtását. Jelenti továbbá, hogy a kémiai feladatok végrehajtásakor a kémiai kutatásokat amúgy is jellemző csapatmunka során a kísérlettel, az elmélettel és a modellezéssel, illetve az információtechnológiával foglalkozó kollégák megosztják egymással kísérleti és elméleti eredményeiket, azokat az egymást a legtökéletesebben

kiegészítő módon használják fel, azokat lehetőség szerint adatbázisokba rendezik, alkalmazva az információtechnológia (például az aktív adatbázisok elméletének) legújabb eredményeit. A digitális kémia azt is jelenti, hogy nem elégszünk meg a kísérleti eredmények előállításával, hanem ezen túlmenően erőfeszítéseket teszünk az eredmények modellezésére, valamint a megszerzett és megértett eredmények közösségi megosztására. Ezek a követelmények új kihívások elé állítják mind a kísérleti, mind az elméleti kémikusokat.

### Hivatkozások

- Adams, J. The fourth age of research. *Nature* **2013**, *497*, 557-560. <https://doi.org/10.1038/497557a>
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106. <https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>
- Fábri, C.; Marquardt, R.; Császár, A. G.; Quack, M. Controlling tunneling in ammonia isotopomers *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 014102. <https://doi.org/10.1063/1.5063470>
- Bohn, J. L.; Rey, A. M.; Ye, J. Cold molecules: Progress in quantum engineering of chemistry and quantum matter *Science* **2017**, *357*, 1002-1010. <https://doi.org/10.1126/science.aam6299>
- Grebenev, S.; Toennies, J. P.; Vilesov, A. F. Superfluidity within a small helium-4 cluster: The microscopic Andronikashvili experiment. *Science* **1998**, *279*, 2083-2086. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2083>
- Lehmann, K. K.; Scoles, G. Superfluid helium: the ultimate spectroscopic matrix? *Science* **1998**, *279*, 2065-2066. <https://doi.org/10.1126/science.279.5359.2065>
- Császár, A. G.; Szidarovszky, T.; Asvany, O.; Schlemmer, S. Fingerprints of microscopic superfluidity in  $\text{HHe}_n^{+}$  clusters *Mol. Phys.* **2019**, megjelenés alatt. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1585984>
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Sarka, J. Quasistructural molecules *WIREs CMS* **2019**, megjelenés alatt.
- Schreiner, P. R.; Wagner, J. P.; Reisenauer, H. P.; Gerbig, D.; Ley, D.; Sarka, J.; Császár, A. G.; Vaughn, A.; Allen, W. D. Domino Tunneling, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7828-7834. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03322>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. Promoting and Inhibiting Tunneling via Nuclear Motions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1092-1104. <https://doi.org/10.1039/C5CP04270D>
- Smydke, J.; Fábri, C.; Sarka, J.; Császár, A. G. Rovibrational quantum dynamics of the vinyl radical and its deuterated isotopologues *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3453-3472. <https://doi.org/10.1039/C8CP04672G>
- Albert, S.; Chen, Z.; Fábri, C.; Lerch, P.; Prentner, R.; Quack, M. A combined Gigahertz and Terahertz (FTIR) spectroscopic investigation of meta-D-phenol: observation of tunnelling switching *Mol. Phys.* **2016**, *114*, 2751-2768. <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1226444>
- Varga, T.; Olm, C.; Nagy, T.; Zsély, I. Gy.; Valkó, É.; Pálvölgyi, R.; Curran, H. J.; Turányi, T. Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach *Int. J. Chem. Kinet.* **2016**, *48*, 407-422. <https://doi.org/10.1002/kin.21006>
- Olm, C.; Varga, T.; Valkó, É.; Curran, H. J.; Turányi, T. Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism *Combust. Flame* **2017**, *186*, 45-64. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.029>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. Spectroscopic Networks, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T.; Árendás, P. Small molecules - big data *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8949-8969. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02293>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. MARVEL: Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels, *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.07.005>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.01.005>
- Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Császár, A. G. Accurate Empirical Rovibrational Energies and Transitions of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3473-3495. <https://doi.org/10.1039/C8CP05169K>
- Furtenbacher, T.; Horváth, M.; Koller, D.; Balogh, A.; Balogh, I.; Császár, A. G. MARVEL Analysis of the Measured High-Resolution Rovibrational Spectra and Definitive Ideal-Gas Thermochemistry of the  $^{16}\text{O}_2$  Molecule *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2019**, megjelenés alatt. <https://doi.org/10.1063/1.5083135>
- Furtenbacher, T.; Szidarovszky, T.; Hruby, J.; Kyuberis, A. A.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G. Definitive Ideal-Gas Thermochemical Functions of the  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  Molecule, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2016**, *45*, 043104. <https://doi.org/10.1063/1.4967723>
- Simkó, I.; Furtenbacher, T.; Hruby, J.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Gamache, R. R.; Szidarovszky, T.; Dénes, N.; Császár, A. G. Recommended Ideal-Gas Thermochemical Functions for Heavy Water and Its Substituent Isotopologues, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2017**, *46*, 023104. <https://doi.org/10.1063/1.4983120>
- Tennyson, T.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Al Derzi, A. R.; Fábri, C.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Lodi, L.; Mizus, I. I. IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part III. Energy Levels and Transition Wavenumbers for  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2013**, *117*, 29-58. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.002>
- Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Jacquemart, D.; Perevalov, V. I.; Perrin, A.; Smith, M.-A. H.; Tennyson, J.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Toon, G. C.; Hodges, J. T.; Shine, K. P.; Barbe, A.; Császár, A. G.; Devi, M. V.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Jolly, A.; Johnson, T.; Karman, T.; Kleiner, I.; Kyuberis, A.; Loos, J.; Lyulin, O.; Mikhailenko, S. N.; Moazzen-Ahmadi, N.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O.; Nikitin, A.; Polyansky, O. L.; Rey, M.; Rotger, M.; Sharpe, S.; Sung, K.; Starikova, E.; Tashkun, S. A.; Vander Auwera, J.; Wagner, G.; Wilzewski, J.; Wcislo, P.; Yu, S.; Zak, E. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans.* **2017**, *203*, 3-69. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>

### Köszönetnyilvánítás

A leírt kutatások finanszírozásában részt vállalt az MTA, az NKFIH (K119658), az Európai Unió és a magyar állam társfinanszírozásával működő VEKOP (VEKOP-2.3.2-16-2017-00014), valamint az ELTE Kiválósági Programja (1783-3/2018/FEKUTSTRAT).

## Digital chemistry

Quantum mechanics is the only general theory modern chemistry possesses. During the last few decades the more than 90 years old field of quantum chemistry, defined as the application of quantum mechanics to chemistry, exhibited tremendous progress and vitality, which may not have been anticipated by some. Due to these developments, one can employ sophisticated fourth-age quantum chemical computations, admittedly still with varying degree of success, in more and more fields of natural sciences when confronted with practical as well as theoretical issues. One of the keys to the success of the application of quantum chemistry to everyday chemical and chemical engineering problems and challenges is the considerable development of the toolbox of quantum chemistry, involving new methods and algorithms. Not too surprisingly to the people of the 21st century, the other important ingredient is the enormous extension of the computers and computational resources available to practitioners of chemistry, often considered to be exponential.

As a result, computers and computations gain a larger and larger role in natural sciences, in particular in chemistry. “Everyday” chemists generate, both during their experimental and theoretical studies, more and more data, *i.e.*, information. In the simplest case this information is as elementary as a lab report (though their digitalization and sharing among smaller and larger communities is a substantial challenge). The amount of measured data generated and employed by chemists also show tremendous expansion. Interpretation of these data is becoming increasingly complex, requiring the interplay of experiment, theory, and informatics.

It is important to emphasize that not only the experimental and the quantum chemical techniques became more and more sophisticated but their complexity also started to require the deployment of databases, data mining techniques, and information systems in chemistry. Big data also arrived to many fields of chemistry. As an extreme example, we can think of the many telescopes searching the starry sky generating an enormous amount of open access spectroscopic data about the chemistry of the universe on a daily basis. As a result, it is more and more true that the experiment-theory-information triangle determines the direction of the development of modern chemistry. This also means that fields within chemistry which employ and exhibit all three vertices of this triangle play an increasingly important role. After physics, chemistry is the next field where the digital age arrived, and thus it makes more and more sense to speak about digital chemistry.

As recent successes of forth-age quantum chemistry, the paper provides two examples. One is the study of microscopic superfluidity in  $\text{HHe}_n^+$  systems. When a proton is solvated by He atoms, the core is the  $\text{HHe}_2^+$  entity, showing considerable stability and a linear equilibrium structure in the unsolvated case (see Fig. 1 and 2). Based on quantum chemical computations, it is conjectured that after about  $n = 18$ , the  $\text{HHe}_n^+$  systems may show microscopic superfluidity. It is planned that the technique of predissociation infrared spectroscopy, employing a 22-pole

ion trap and a free electron laser, will be used to investigate members of the  $\text{HHe}_n^+$  family to understand their dynamical behavior. These investigations are highly interesting as for small  $n$  the  $\text{HHe}_n^+$  systems may show quasistructural behavior, while for larger  $n$  they may show signs of microscopic superfluidity.

Tunneling is another quantum phenomenon which is of considerable interest to chemists. For certain systems, especially at low temperature, it may happen that it is tunneling that controls reactivity. It is also interesting how one can control tunneling, either *via* internal motions or using external laser fields. The tunneling behavior of the lone H determines the observable spectrum of the vinyl ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) radical (Fig. 3). Tunneling can also be controlled by isotopic substitution, as shown on the example of the  $\text{CHD}=\text{CH}$  radical, exhibiting tunneling switching behavior.

Extensive fourth-age quantum chemical computations, similar to those employed for the study of microscopic superfluidity and tunneling, could result in an enormous amount of spectroscopic data, which can be arranged in chemical information systems. The ReSpecTh information system, available at <http://respecth.hu>, contains databases, developed by members of the MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, in the fields of reaction kinetics, spectroscopy, and thermochemistry.

The MARVEL (Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels) technique, based on the theory of spectroscopic networks, has been used to generate the spectroscopic data entries present in ReSpecTh. These data and their generation and utilization illustrate perhaps best the era of digital chemistry. Let us take the  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  molecule as our example. As to experiments, the number of measured high-resolution rovibrational transitions is close to 250 000, scattered in more than 100 publications. Based on a weighted linear least-squares refinement, one can deduce about 18 000 empirical rovibrational energy levels from these transitions. As to theory, one can generate about one million bound rovibrational states for  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  and about one billion rovibrational transitions. Clearly, high-resolution spectroscopic experiments provide high accuracy but the information they provide is highly incomplete, while fourth-age quantum chemistry provides much less accurate information but completeness. Putting all the complementary experimental and theoretical data into information systems is the only meaningful way forward. Note that these MARVEL data are now part of HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database, <https://hitran.org>), the canonical spectroscopic information system used by scientists and engineers in modeling efforts requiring line-by-line spectroscopic information.

In summary, in the era of digital chemistry members of the experiment-theory-information triad play a nearly equal role in the everyday life of a chemist. Digital chemistry may mean simply the generation, digitalization, and sharing and searching of lab reports but it also means the complex task of the generation of chemical databases and information systems. Seemingly, digital chemistry provides a great number of new challenges for experimental as well as theoretical chemists, and may lead to the birth of digital chemists.