

Fejes Bence

**Izopropanol és hidrogénatomok reakcióinak kísérleti
vizsgálata csillagközi körülmények között**

2025. 01. 07.



ELTE
EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

Témavezetők: Dr. Tarczay György, Keresztes Barbara

Tartalomjegyzék

1.	Absztrakt	1
2.	Bevezetés	2
3.	Célkitűzés	10
4.	Kísérleti módszerek	14
4.1	Kísérletek szilárd <i>para</i> -H ₂ mátrixban	15
4.2	Hidrogénatom generálása	16
4.3	A kísérletekhez tartozó kvantumkémiái számítások.....	17
5.	Rezgési spektroszkópia	18
6.	Eredmények	21
7.	Konklúzió	32
8.	Függelék	33
9.	Hivatkozások.....	37

1. Absztrakt

A csillagközi térben mára több, mint 300 molekulát azonosítottak. Az azonosításhoz szükség van laboratóriumokban elvégzett asztrokémiai kísérletekre. Ezeket a kísérleteket a csillagközi térben uralkodó körülmények között, jellemzően alacsony hőmérsékleten és nyomáson kell elvégezni. A laboratóriumi asztrokémiai mérés során felvett spektrum összehasonlításra kerül a teleszkópok által felvett spektrumokkal, amelyből meghatározható, hogy jelen van-e az adott molekula a csillagközi térben. Más kísérletek pedig azt célozzák meg, hogy megértsük, hogy milyen molekulák és hogyan keletkezhetnek a csillagközi térben. Ilyen kísérletekhez épült az ELTE-n 2021-ben a VIZSLA nevű berendezés. A TDK munkám során ezt a berendezést használtam.

2022-ben a csillagközi térben azonosították az izopropil-alkoholt ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, továbbiakban IPA). [1] A kutatásom során azt vizsgáltam, hogy milyen termékek keletkeznek az IPA H-atomokkal történő reakciója során. Az előzetes várakozás az volt, hogy a H-atom az IPA középső C-atomján lévő H-atommal reagál, és ebben a reakcióban H_2 -molekula, valamint $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökmolekula keletkezik. Annak érdekében, hogy a gyökmolekula keletkezését jobban tudjuk vizsgálni, a csillagközi térben korábban szintén kimutatott acetonnal (CH_3COCH_3) [2] is végeztünk mérést. Ennek oka, hogy az acetonból is kialakulhat a fentebb említett gyök, aminek az azonosítása könnyebb, ha az aceton esetében is látjuk a keletkezését. Abban az esetben pedig, ha az IPA-ból keletkező megfelelő gyökmolekula egy további H-atommal reagál, akkor az IPA-ból összesen két H-atomos reakcióval aceton képződhet és fordítva.

A kísérleti eredmények kiértékelése során azt tapasztaltam, hogy valóban keletkezett a $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökmolekula mind IPA mind pedig aceton esetében a H-atommal reagálva. Az előzetes feltételezésünk tehát helyesnek bizonyult. A két molekula (IPA és aceton) egymásba alakulását azonban a kísérletek során nem sikerült megfigyelni.

2. Bevezetés

A 17. században sok tudóst foglalkoztatott a fény hullámtermészetének vizsgálata. Akkoriban nem tudták eldönteni, hogy a fény hullám- vagy részecske természetű-e. A részecske természettel jól magyarázható volt a diszperzió jelensége, míg a hullámelmélettel a diffrakció, az interferencia és a polarizáció is. A probléma a kor kiváló tudósát, a brit Sir Isaac Newtont is foglalkoztatta, aki rengeteg kísérletet végzett az optika területén. 1666-ban Newton kimondta, hogy a Nap fénye folytonos spektrumra bontható fel prizmák segítségével. [3] 1704-ben kiadta az *Opticks* c. művét (megvárta kortársa és nagy riválisa, Robert Hooke halálát, csak utána egy évvel jelentette meg), melyben amellettt állt ki, hogy a fény nagyon kis részecskékből áll. [4] Newton arra is rájött, hogy két prizmával helyettesíteni lehet egy lencsét. [3] Később a lencse leképzési hibáinak kiküszöbölésére alkotta meg a tükrös távcsövét, amely elven alapuló távcsöveket ma Newton-távcsöveknek nevezzük. (Ez a típusú távcső mai napig igen népszerű az amatőr csillagászok körében.)

Miután Newton kimondta, hogy a Nap színeke folytonos spektrumra bontható, egészen 1802-ig kellett várni a következő előrelépésre a spektroszkópia területén. Ebben az évben a brit vegyész, fizikus, William Hyde Wollaston a Napot tanulmányozva különös dologra lett figyelmes. A Nap prizmával felbontott színeképeben fekete vonalakat látott, amiket nem tudott értelmezni. [5] Hozzá hasonlóan Joseph von Fraunhofer is vizsgálta a Nap színeképét. Fraunhofer az 1814 és 1815 között folytatott vizsgálatai eredményeként összesen 574 sötét vonalat talált a Nap spektrumában. [6, 7]

Ebben az időben friss felfedezésnek számított, hogy a gázok is képesek hasonló, fényes vonalakat produkálni a spektrumokban. [3] Ha egy gázt felhevítünk, majd a gáz fényét prizma segítségével felbontjuk, az így kapott spektrumban színes vonalak jelennek meg. Ez az ún. vonalas emissziós spektrum. Abban az esetben, ha egy hideg gázon keresztülengedett folytonos színeképet vizsgálunk, amelyet az előzőhöz hasonló módon prizmán engedünk át, akkor azt tapasztaljuk, hogy a spektrumban sötét vonalak jelennek meg. Az így kapott színeképet nevezzük vonalas abszorpciós spektrumnak. A színekepvonalak megjelenését ebben az időben még mindig nem tudták megmagyarázni.

A fényes és sötét vonalaknak látszólag nem sok köze van egymáshoz. A fentebb nevezett tudósok sem tudtak összefüggést találni, ezzel pedig magyarázatot szolgáltatni a Nap színeképeben látott sötét vonalakra, illetve a felhevített és a hideg gáz által létrehozott színekepspektrumra. Az összefüggés felfedezésére 1848-ig kellett várni. Léon Foucault ekkor

jött rá arra, hogy a sötét és fényes vonalak létrejötte anyagokhoz köthető, és ugyanannál az anyagnál a fényes, illetve a sötét vonal ugyanott található a színekben. [7, 8] A következő jelentős előrelépés 1859-ben történt, amikor Gustav Kirchhoff, a Kirchhoff-törvények atyja, és Robert Bunsen, aki leginkább a róla elnevezett gázégőről ismert, megalkotta az első spektroszkópot. Ennek segítségével a következő években számos kémiai elemet sikerült azonosítaniuk a kutatóknak a Nap színekében. [9]

Fontos megjegyezni, hogy a fényes (emissziós) és sötét (abszorpciós) vonalak fizikáját még ekkor sem értették a tudósok. 1897-ben J. J. Thomson felfedezte az elektront, azonban ő még nem tudta, hogy az atomokban az elektronoknak különféle energiaszintjei vannak. 1913-ban Niels Bohr kidolgozta a Bohr-modellt, amiben már szerepeltek az elektronok energiaszintjei is, ezzel sikerült megmagyarázni az emissziós és abszorpciós vonalak jelenségét. Amikor az elektronok gerjesztődnek valamilyen forrás, pl. fotonok hatására, akkor a foton elnyelésével magasabb energiaszintre kerülnek. Ekkor láthatunk abszorpciós színeképvonalat. Abban az esetben, ha megszüntetjük a gerjesztést, az elektron az alacsonyabb energiájú pálya elérésére törekszik, ehhez arról az energiaszintről, amin a gerjesztéskor tartózkodik, le kell „ugrania”. Ezt úgy tudja megtenni, hogy amikor „átugrik” az alacsonyabb energiájú pályára (ezzel csökkentve az energiáját), akkor a két atompálya energiakülönbségének megfelelő energiájú fotont bocsát ki, ezzel teljesül az energiamegmaradás. Ez a jelenség felelős az emissziós, azaz a fényes vonalakat tartalmazó színekép létrejöttéért.

Láthatjuk, hogy onnan, hogy Newton idejében elvégezték a prizmákkal kapcsolatos első kísérleteket odáig, hogy az első spektroszkóp elkészüljön, majd azzal a Nap színekében található sötét vonalakhoz bizonyos kémiai elemeket rendeljenek a tudósok több, mint egy évszázadra, illetve több tudományterületen történő összehangolt együttműködésre volt szükség. Elengedhetetlenek voltak a fizikai, kémiai és matematika ismeretek, továbbá a csillagászati megfigyelések is.

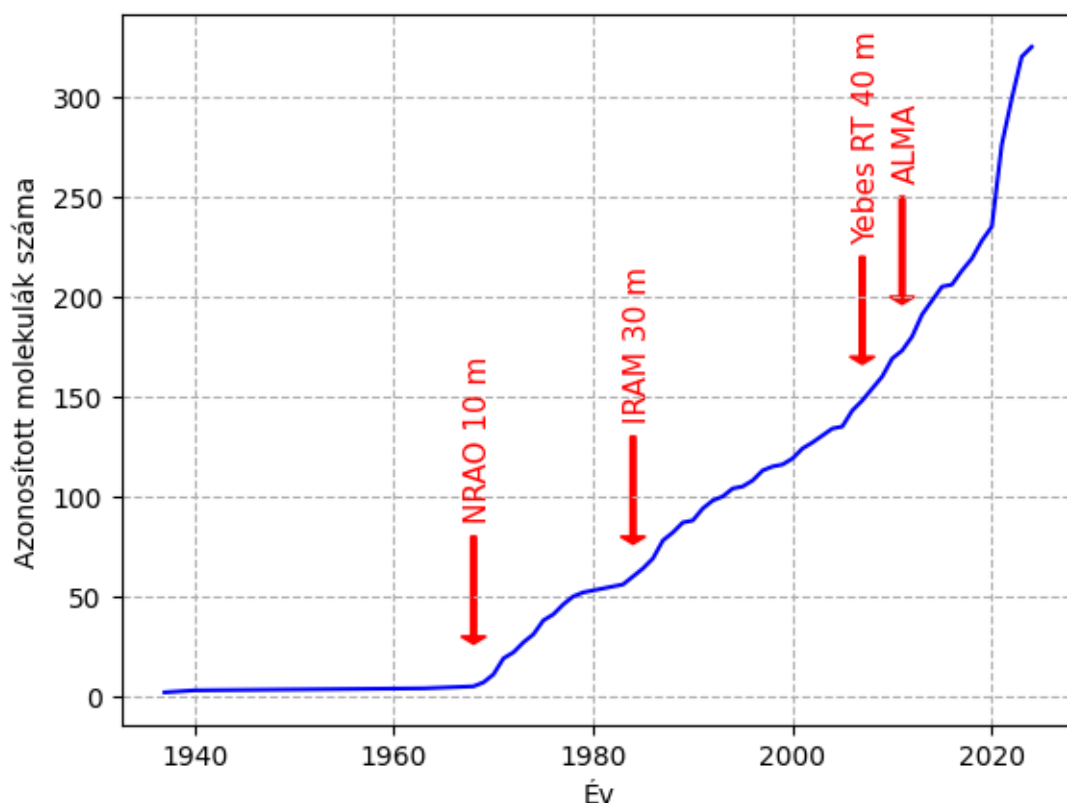
A következő évtizedekben egyre több csillag spektrumát vizsgálták a kutatók, és a spektrumok segítségével képesek voltak meghatározni az adott csillagban található kémiai elemeket. Az 1800-as évek második felétől kezdve létrejöttek az első színeképosztályok, majd 1912-ben kialakult a Harvard-féle klasszifikáció. 1904-ben Johannes Franz Hartmann spektrumvizsgálatot végzett a Delta Orionis kettőscsillag színeképén. [10] Az már ekkoriban is ismert volt, hogy ha két csillag kering egymás körül, akkor a Doppler-effektus miatt az éppen távolodó csillag spektrumában az egyes vonalak hullámhossza növekszik (vörös irányába tolódik el), a másik, éppen közeledő csillag esetében pedig a vonalak hullámhossza csökken (kék irányába tolódik el). Mivel a két csillag egymás körül periodikusan kering, ezért a

spektrumban is periodikusan változnak a hullámhosszak. Hartmann arra lett figyelmes, hogy az általa megfigyelt kalcium vonala a spektrumban nem változik periodikusan. Ebből arra következtetett, hogy a kalcium atomok nem a csillag fotoszférájában, hanem a csillag és a megfigyelő között, valahol a csillagközi térben találhatók. Mary Lea Heger a PhD dolgozatában hasonló következtetésre jutott a nátrium esetében. Azonosította a nátrium két vonalát is a Delta Orionis és a Béta Scorpii irányában, és ő is azt találta, hogy az atomok nem az említett csillagok fotoszférájában, hanem a csillag és a Föld közötti csillagközi térben helyezkednek el. [7]

Ekkoriban már elfogadott volt a molekulák létezése. Joggal merült fel tehát a kor tudósaiban a kérdés, miszerint vajon a csillagközi térben is létezhetnek-e molekulák? Sir Arthur Stanley Eddington, brit csillagász úgy vélte, hogy a csillagközi térben nem lehetnek jelen molekulák, mert az atomok a sugárzások hatására ionizált állapotban vannak jelen, és a pozitív töltésű ionok nem állnának össze molekulákká, mivel taszítanak egymást. [11] Később ez a feltételezése nem bizonyult helyesnek, 1937-ben Léon Rosenfeld, belga fizikus és Pol Swings, belga csillagász minden kétséget kizáróan kimutatta a CH -gyököt (metilidin-gyök) a csillagközi térben. [7, 12]

Ezek voltak tehát a spektroszkópia történetének legfontosabb lépései. Onnantól kezdve, hogy bizonyítottá vált, hogy létrejöhetnek molekulák a csillagközi térben, egy új tudományág kezdett formálódni, az asztrokémia. Az asztrokémia csak úgy, mint a spektroszkópia, több tudományterület ismereteit használja fel (fizika, kémia, geológia, spektroszkópia, csillagászat). Az 1937-ben a csillagközi térben felfedezett első molekula, a CH -gyök óta 2024 októberéig több, mint 320 molekulát azonosítottak a csillagközi térben. [13]

Az asztrokémia és a spektroszkópia kialakulásáról már olvashattuk a legmeghatározóbb eseményeket, azonban jogosan merül fel a kérdés, hogy hogyan detektálnak manapság új molekulákat a csillagközi térben? Az asztrokémiai felfedezések száma (újabb molekulák detektálása a csillagközi térben) nagyban függ a rendelkezésre álló technológiától.



1. ábra: A csillagközi térben azonosított molekulák száma az idő függvényében.

Az 1. ábrán jól látható, hogy a molekulák felfedezésének üteme a csillagközi térben folyamatosan gyorsul. Az is látható, hogy a görbe meredekségének változása (növekedése) az időben előre haladva összefüggésben van az új rádióteleszkópok beüzemelésének időpontjával. Ennek alapvetően az az oka, hogy a csillagközi térben azonosított molekulák túlnyomó többségét a rádióteleszkópok segítségével fedezték fel. Ezen mérések során rádió-, mikro- és milliméteres tartományú hullámhosszokon vizsgálják a csillagközi teret. A hidegebb objektumok Planck-függvényének a sugárzási maximuma a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. Amennyiben mindössze néhány, legfeljebb néhány 10 K hőmérsékletű objektumot vizsgálunk (pl. a csillagközi tér is ilyen), akkor annak a sugárzásnak a maximuma a rádióhullámok tartományába fog esni. Ezért célszerű a rádióteleszkópos vizsgálat. További előnye a rádióteleszkópos vizsgálatoknak, hogy ebben a mérési tartományban a molekulák forgási állapotai közötti átmenetekhez tartozó spektrumvonalak találhatóak. Mivel a forgási energiaszintek energiaátmenetei sűrűn helyezkednek el, lehetőség van arra, hogy több spektrumvonalat is megfigyeljünk egy-egy részecske esetén, ami jelentősen megkönnyíti az adott molekula azonosítását. További ok a rádióteleszkópos vizsgálatok asztrokémiában való elterjedtségére az, hogy ezen a tartományon a légkör átengedi a különböző sugárzásokat, így nem szükséges elhagyni a Földet ahhoz, hogy méréseket lehessen végezni. [7]

Vannak ugyanakkor olyan molekulák, amelyek nem vizsgálhatóak a rádióteleszkópok segítségével. A korábban említett forgási energiaszintek átmenetei ugyanis csak abban az esetben következnek be fényelnyelés vagy fénykibocsátás hatására, ha a molekula dipólusos. Ez a kvantummechanika törvényeiből következik. Ennek azonban az a következménye, hogy számos molekula (amely nem dipólusos) nem kimutatható a rádióteleszkópokkal, mert fotonelnyeléssel vagy fotonkibocsátással nem történik meg bennük a forgási energiaszintek közötti energiaátmenet, amely detektálható lehetne a rádióteleszkópok segítségével. Mivel a H_2 nem dipólusos molekula, nem lehet megfigyelni a rádiótartományban. Ez óriási nehézséget jelent, hiszen a csillagközi tér leggyakoribb molekulája a H_2 , ezért mindenképpen fontos, hogy tudjuk tanulmányozni. Ahhoz, hogy vizsgálni tudjuk akár a H_2 -molekulát, akár más, rádiótartományban nem kimutatható molekulákat, az infravörös és az ultraibolya-látható tartományban történő szinképelemzés szükséges. Ugyanakkor ahhoz, hogy az infravörös tartományban tudjunk méréseket végezni, el kell hagynunk a Földet, ugyanis a földi légkör elnyeli az infravörös sugárzás jelentős részét, ellehetetlenítve ezzel a Föld felszínéről a csillagközi térben található molekulák infravörös spektrumában történő vizsgálatát, ami jelentősen megnöveli az ezirányban folytatott kutatások költségét.[7]

2010-ben a NASA egy Boeing 747-es fedélzetére szerelt teleszkópot állított szolgálatba, melyet SOFIA (Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy) névre kereszteltek. Ezzel a berendezéssel a repülőgép 13 000 méter magasságban repült, ami a légkör azon rétege felett van, ami elnyeli az infravörös sugárzást. A SOFIA így tehát repülőgépről képes volt infravörös tartományban történő vizsgálatokra úgy, hogy nem lépett ki az űrbe. A projektet végül 2022-ben állították le, annak iszonyatos költségei miatt. 2022-ben a NASA, az ESA és a Kanadai Űrügynökség közösen Föld körüli pályára bocsátotta a James Webb Űrteleszkópot (JWST), ami egy óriási technológiai ugrást jelentett a SOFIA-hoz, vagy a leghíresebb, közeli infravörösben szintén mérni képes HUBBLE űrteleszkóphoz, valamint más korábbi infravörös hullámhosszon működő űrtávcsövekhez (IRAS, Herschel, Spitzer) képest. A következő néhány évtizedben a legmeghatározóbb, infravörös tartományon történő felfedezéseket minden bizonnyal ezzel az eszközzel fogják tenni, a jövőben a JWST számos új molekulát azonosíthat akár a csillagközi térben, akár a bolygók felszínén vagy légkörében. Miután kaptunk egy kis betekintést az asztrokémia űrben végzett részébe, térjünk vissza a Földre! Hogyan zajlik a kutatás a laboratóriumokban?

Az asztrokémikusok laboratóriumokban végeznek kísérleteket, melyek során a csillagközi térben feltételezhetően megtalálható molekulák spektrumait veszik fel, és vizsgálják ezen részecskék kémiai reakcióit. Ehhez olyan körülményeket kell teremteni, amelyek

megközelítik a csillagközi térben uralkodó fizikai paramétereit. Ez azt jelenti, hogy az asztrofizikában jelenlévő skálákon kell dolgozni. Ez jelenhet nagy nyomást ($> \text{GPa}$ nagyságrend), például nagyobb bolygók belsejében történő geokémiai folyamatok vizsgálatakor, ugyanakkor lehet rendkívül alacsony nyomás is, ha csillagközi térben végzünk kutatásokat. Ekkor mindössze néhányszor 10^{-10} Pa körüli értékekkel kell dolgozni. Hasonlóképpen, ha valaki magas hőmérsékleten kísérletezik, például napközeli molekulákat vizsgál, akár $2500\text{--}3000 \text{ K}$ hőmérsékletre is szüksége lehet, míg a csillagközi térben végzett vizsgálatoknál alig néhány K, de maximum néhány 10 K hőmérséklet szükséges. Ez a két mennyiség tehát (hőmérséklet és nyomás) nagyon eltér azoktól az értékektől, amelyekkel egy hagyományos vegyész dolgozik a laboratóriumban: egy átlagos vegyész jellemzően $1\text{--}10^6 \text{ Pa}$ nyomás és $100\text{--}1000 \text{ K}$ hőmérséklet mellett végez kísérleteket. Jól látható, hogy ezektől az értékektől nagyságrendekkel eltérnek az asztrokémiai laborokban használatos mennyiségek.

Az asztrokémiai laboratóriumokban a különböző objektumokra jellemző nyomás- és hőmérsékletértékek előállítása egyáltalán nem triviális. Például a csillagközi tér esetében a laboratóriumban speciális turbomolekuláris szivattyúkkal lehet előállítani a rendkívül alacsony nyomást, míg a néhány K-es hőmérséklet kriosztátok segítségével érhető el. Figyelembe kell venni olyan hatásokat is, mint például az űrben lévő sugárzások. Ezeket a laboratóriumban különböző módszerekkel lehet szimulálni, például lézernyalábbal, elektronágyúval, H Lyman- α forrással, mikrohullámon sugárzó lámpával. Ezen körülmények között a molekulák reakcióit vizsgálva megérthetjük a molekulák csillagközi térben történő képződésének folyamatát.

A sűrűbb molekulafelhőkbe az elektromágneses és a kozmikus sugárzások már nem jutnak be. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy nem képesek a sűrű molekulafelhők belsejében reakciókat indukálni. Ebben az esetben jut nagyon fontos szerephez az atomos hidrogén. A H-atomok jelen vannak a sűrű molekulafelhők belsejében, és képesek előidézni kémiai reakciókat a molekulák között. A molekulák H-atomokkal történő reakcióit vizsgálva megérthetjük, hogyan jönnek létre bizonyos molekulák, illetve következtetni tudunk arra, hogy mely molekulák létezhetnek a csillagközi térben, amelyeket még nem sikerült detektálni.

A laboratóriumi kísérletekben alapvetően két fázisban szokták vizsgálni a molekulák reakcióit. A csillagközi térben a reakciók részben gázfázisban mennek végbe, laboratóriumokban ilyen kémiai folyamatok is vizsgálhatóak megfelelő körülmények között. Bizonyos reakciók azonban a csillagközi térben nem tudnak gázfázisban lejátszódni, többek között a csillagközi tér leggyakoribb molekulája, a H_2 -molekula sem keletkezhet gázfázisban. Ezek a reakciók szilárd fázisban, porszemcsék felületén, vagy az azokra kifagyott jégkeverékekben mennek végbe. [7] Szükséges tehát szilárd fázisban vagy szilárd fázis

felületén is vizsgálni a kémiai folyamatokat, hiszen csak így érthetjük meg egyes molekulák keletkezését. A szilárd fázis egyik fő szerepe az, hogy a reakciók során felszabaduló energiát elvezeti, így például lehetővé teszi, hogy a gyök-gyök reakciók esetében (amilyen pl. a H₂-molekula keletkezése H-atomokból) a reaktánsok együtt maradjanak, kialakuljon köztük a kémiai kötés.

A kísérletek során végbemenő folyamatokat UV, valamint IR spektroszkópiával is nyomon lehet követni. Problémát jelent viszont, hogy a kondenzált fázisban a spektrumban széles sávokat találunk. [7] Ez nehezíti, olykor lehetetlenné is teszi az azonosítást. Erre kíván megoldást nyújtani egy, az ELTE-n épült asztrokémiai kísérleti berendezés, amely mátrixizolációs technika segítségével csökkenti a sávok szélességét, megkönnyítve ezzel az azonosítást. Ezen kívül a berendezés lehetővé teszi a H-atomokkal történő reakciók érzékeny vizsgálatát asztrofizikailag releváns, alacsony hőmérsékleten. Munkám során ezeket a lehetőségeket használtam ki.

Ahhoz, hogy azonosítani lehessen egy molekulát a csillagközi térben, asztrokémiai laboratóriumban fel kell venni a részecske spektrumát az adott hullámhossztartományon. Ezt a molekula űrteleszkóppal kimért spektrumával összevetve következtetni lehet arra, hogy melyik molekula volt jelen a színek felvételekor. Amennyiben a laborban mért spektrumvonalak jelen vannak a teleszkóp által rögzített spektrumban, akkor jelen van az adott molekula a vizsgált objektumban. Ehhez első korrekciónak természetesen figyelembe kell még vennünk a Doppler-effektust, ugyanis az objektum mozgásából eredően a spektrumvonalak közeledés esetén a kék, távolodás esetén pedig a vörös irányába tolódnak el. Emiatt nem pontosan ugyanott lesz a laboratóriumban mért spektrumvonal, mint a teleszkóp által mért spektrumvonal, azonban az objektum távolodásának sebességét ismerve, a laboratóriumi spektrumvonalból a molekula vonalának várható helye a teleszkóp spektrumában nagy pontossággal megjósolható. Amennyiben a Doppler-effektussal korrigált spektrumvonal és a laboratóriumi spektrumvonal jól egyezik, akkor azt mondhatjuk, hogy az adott molekula jelen van a vizsgált objektumban. A kísérletek során felvett spektrumokon túl a reakciómechanizmusok megértésén is dolgoznak az asztrokémikusok. Ezekben a vizsgálatokban azt állapítják meg, hogy milyen reakciók mehetnek végbe, milyen átmeneti állapotokon keresztül. A molekulák esetében végbemenő reakciók több elemi reakciólépésre bonthatók. A reakció során először keletkezik egy úgynevezett átmeneti termék, ami szinte azonnal tovább alakul, így kialakul egy újabb molekula, ami már stabil, nem reagál tovább a reakció során. A reakciómechanizmus tanulmányozása után az adott reakciókhoz tartozó reakciósebességek is meghatározhatóak. Miután minden lehetséges reakciót megvizsgáltak, létrehozható a reakciókból egy ún. reakcióhálózat. Ismerve minden

egyes reakció sebességét, a reakcióhálózat segítségével időbeli szimulációk készíthetők, melyekkel meghatározható, hogy különböző asztrofizikai körülmények között milyen molekulából mennyi halmozódhat fel adott idő alatt.

A spektrumok azonosításához vagy a reakciómechanizmusok elméleti számításához gyakran napokig futó numerikus számításokat végeznek az asztrokémikusok. (Ez nem ugyanaz a számítás, mint amit az előző bekezdésben taglaltam.) Az asztrokémiában tehát a kísérletek mellett jelen van az elméleti kémia is, melynek a számításai később felhasználhatóak a spektrumok kiértékelése során, kiegészítve a laboratóriumi kísérletek eredményeit. Ez különösen fontos akkor, amikor a molekula, amit a teleszkóppal megfigyeltek, reaktív, ekkor ugyanis a laboratóriumi előállítása nem mindig egyszerű feladat. Ilyenkor sokat segít az, hogy a kvantumkémiai módszerekkel számolt spektrumokat össze lehet vetni a laboratóriumi mérés során felvett spektrummal, így a reaktív gyököket is azonosítani lehet.

3. Célkitűzés

A kutatásom során az IPA-val foglalkoztam, amelyet 2022-ben azonosítottak sűrű molekulafelhőben. [1] A feltételezésünk az volt, hogy a H-atomok képesek lehetnek az IPA valamelyik H-atomjának leszakítására, egy vagy többféle gyököt létrehozva. Az, hogy mely H-atom szakadhat le az IPA-ról kvantumkémiailag számítások segítségével előre jelezhető, majd a kísérletek segítségével alátámasztható. Ezeknek a számításoknak az eredményéből következtetni lehet arra, hogy mely reakciók végbemenetele a legvalószínűbb a kísérleti körülményeink között. Ehhez szükséges, hogy meghatározzuk, mekkora az adott reakció reakciógátja, hiszen minél nagyobb, annál kisebb eséllyel megy végbe az adott folyamat. A reakciógát mellett a reakcióhő is számítható. Ez azért fontos, mert 3 K-en csak olyan reakciók mehetnek végbe, amelyek exotermek. Ezeknek a reakcióknak energetikailag az a hajtóereje, hogy szabad H-atomokból H₂-molekulák képződnek, amikor a szabad H-atomok reagálnak az adott molekula H-atomjaival. A keletkező, úgynevezett reaktív gyökök további reakciókat képesek beindítani a csillagközi térben.

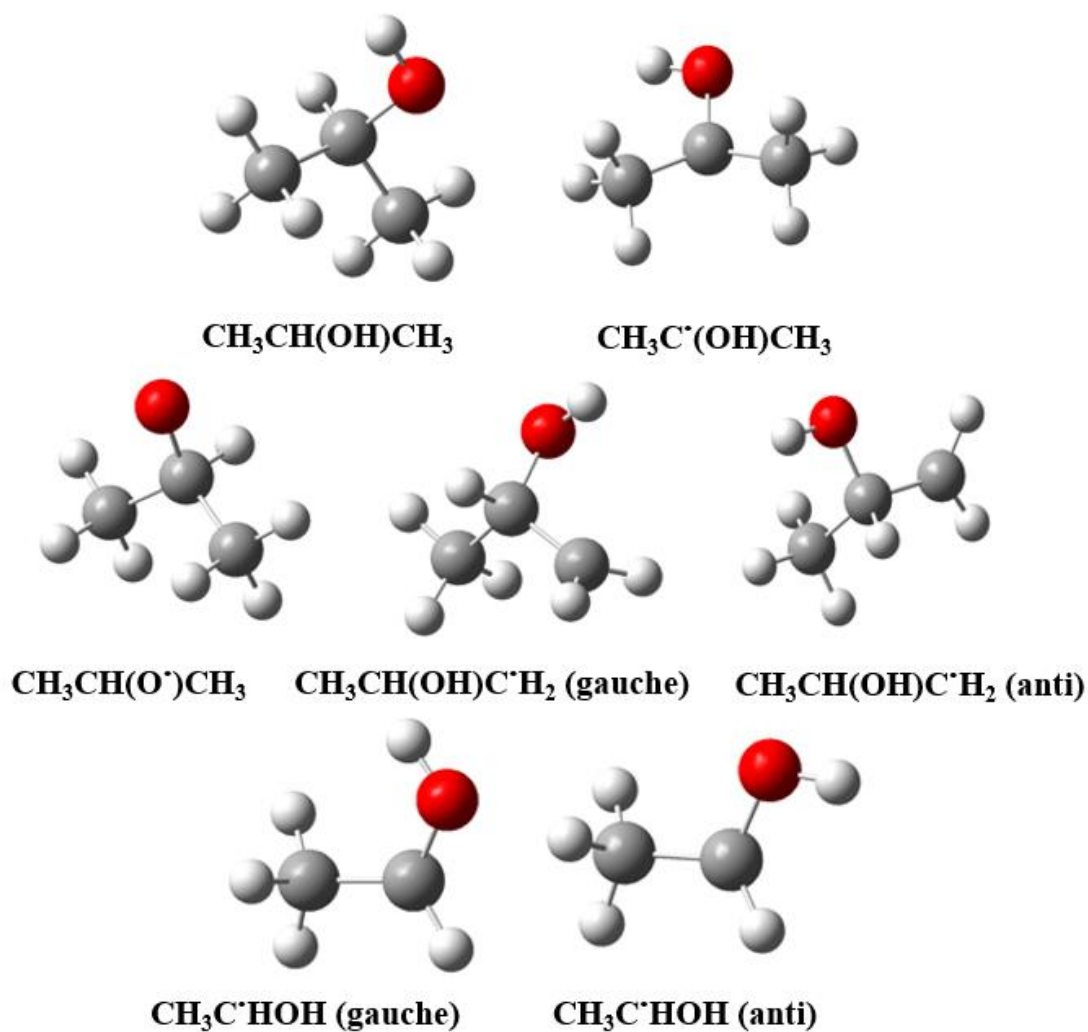
Az IPA különböző H-atomjainak leszakításához a reakciót indító H-atomoknak egy energiagátot kell keresztüljutnia, azonban ennek a gátnak a nagysága minden egyes H-atom esetében más, attól függően, hogy hol helyezkedik el az IPA molekulán belül. Mivel a kísérleteket asztrofizikailag releváns hőmérsékleten, néhány K-en végeztük, ilyenkor a reakció nem klasszikusan az energiagát fölött megy végbe, hanem a H-atom alagúthatással jut keresztül a gáton. Ennek a gátnak a magassága, de még inkább a szélessége jól jellemzi annak a valószínűségét, hogy mekkora eséllyel történik meg a hidrogén leszakítása az adott funkciócsoportról. Ha a gát magasabb vagy szélesebb, akkor az azt jelenti, hogy az adott csoportról, kisebb eséllyel fog leszakadni a H-atom, mint egy olyan csoportól, ahol alacsonyabb a gát magassága. Esetünkben elég volt csak a magasságot figyelni, ugyanis hasonló reakciók mennek végbe, és hasonló reakciók esetén a gát magasságával arányosan nő a szélesség is. A gát magasságát egyszerűbb számítani, mint a szélességét, és ebben az esetben biztosak lehetünk benne, hogy ha nő a magassága a gátnak, akkor szélesebb is lesz, csökkentve ezzel annak az esélyét, hogy azon átjuthat egy H-atom.

Ahogy fentebb említettem, előzetesen arra számítottunk, hogy a H-atommal való kölcsönhatás során az IPA-ból gyökök fognak képződni. A molekula leadhatja az OH-csoporton található H-atomot, a CH₃-csoporton található egyik H-atomot, valamint leszakadhat a molekula azon H-atomja, amelyik a középső C-atomon található. Az etanollal (CH₃CH₂OH)

végzett korábbi vizsgálatok során az volt a tapasztalat, hogy az OH-csoport melletti C-atomról szakad le a H-atom [14], így az feltételeztük, hogy az IPA esetén is ez a reakció játszódik le. A vizsgálatok során annak is fennállt az elméleti lehetősége, hogy akár aceton molekula is képződhet a kísérlet folyamán. Ehhez az szükséges, hogy az IPA középső C-atomjáról leszakadjon a H-atom, valamint ugyanez a C-atom kettős kötést tudjon létesíteni az O-atommal, miután egy külön lépésben az OH-csoportról is leszakad a H-atom.

A kísérlet elsődleges célja tehát az volt, hogy meghatározzuk azt, hogy az IPA molekula mely C-atomjáról szakad le a H-atom. A legizgalmasabb az a lehetőség, hogy a részecske középső C-atomjáról szakad le a H-atom. Ez azért érdekes, mert ebben az esetben olyan gyök jön létre, melyben a középső C-atomhoz két másik C-atom is kapcsolódik. Ha ehhez egy másik gyökmolekula hozzákapcsolódik a C-atomjával, akkor elágazásos szénlánc jöhet létre. Ez azt jelentené, hogy létrejöhetnek olyan molekulák, amelyek elágazásos szénláncot tartalmaznak. Ilyenek például a természetes aminosavak (a legegyszerűbb glicin kivételével), melyek a jelenlegi tudásunk szerint az élet jelének nyomai lehetnek. Ezzel az opcióval mi a vizsgálat során nem foglalkoztunk, csupán azért került megemlítésre, mert az eredmények függvényében a jövőben lendületet vehetnek az elágazásos szénláncokkal kapcsolatos asztrokémiai vizsgálatok is.

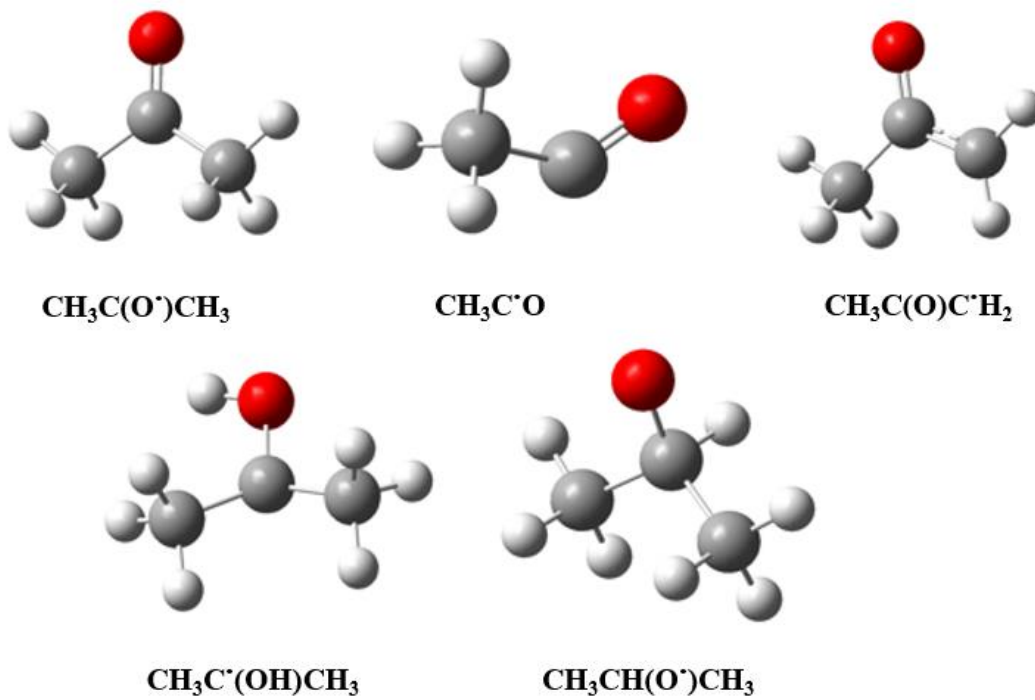
Az IPA, valamint a lehetséges gyökök modelljei, melyek az IPA H-atommal történő reakciója során képződhetnek, a 2. ábrán láthatóak.



2. ábra: Az IPA és a H-atomos reakciójának lehetséges termékei.

TDK munkám során vizsgáltam az aceton H-atomokkal történő reakcióját is. Ez amiatt volt érdekes, mert egyrészt az acetont is kimutatták korábban a csillagközi térben, másrészt pedig az acetonból megfelelő reakcióval szintén keletkezhet az általunk az IPA esetében várt $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök. Amennyiben ennek a gyöknek a sávjait sikerül detektálni az acetonnal végzett kísérletben, akkor az megkönnyíti az azonosítását. További érdekes lehetőség lehet, hogy amennyiben a megfelelő gyök egy második lépésben reagál még egy H-atommal, akkor az aceton és az IPA képes egymásba alakulni a gyökön keresztül.

Az aceton, valamint a lehetséges gyökök modelljei, melyek az aceton H-atommal történő reakciója során képződhetnek, a 3. ábrán láthatóak.



3. ábra: Az aceton és a H-atomos reakciójának lehetséges termékei.

4. Kísérleti módszerek

Az MTA-ELTE Lendület Laboratóriumi Asztrokémia Kutatócsoport 2021-ben épített egy olyan berendezést, amely alkalmas az asztrofizikai jegek vizsgálatára. A berendezés a VIZSLA (Versatile Ice Zigzag Sublimation Setup for Laboratory Astrochemistry) nevet kapta. [15] A VIZSLA egy rendkívül összetett és egyedülálló műszer (lásd lentebb, a következő bekezdésben), amely jó közelítéssel képes olyan körülményeket teremteni, amik a csillagközi térben vagy a sűrű molekulafelhők belsejében uralkodhatnak. A berendezés egyik legfontosabb eleme a két kriosztát, melyek az alacsony hőmérsékletet biztosítják a kísérletek során. Az egyik kriosztát 3 K-ig, a másik pedig 10 K-ig képes hűteni. A kriosztátok polírozott, arannyal bevont ezüstlemezeket, ún. szubsztrátokat hűtenek le. Ezekre fagynak ki a különböző molekulák a kísérletek során, ami modellezi azt, amikor a valóságban a molekulák kifagynak a csillagközi porszemcsék felületére. Elengedhetetlen elemei továbbá a berendezésnek azok a vákuumszivattyúk, amelyek az alacsony nyomás biztosításáért felelősek. Így tehát egy olyan közeget kapunk, amire rendkívül alacsony hőmérséklet, illetve alacsony nyomás jellemző, hasonlóan a sűrű molekulafelhők körülményeihez.

A VIZSLA képes arra is, hogy a különböző sugárzásokat és a H-atomok által indukált reakciókat szimulálja laboratóriumi körülmények között, erre szolgál a VIZSLA több sugár- és atomforrása. A kozmikus sugárzások által keltett hatást a laboratóriumban elektronnyalábokkal lehet a legegyszerűbben elérni. Ennek oka, hogy a kozmikus sugárzások hatására elektronok lépnek ki a molekulákból, amelyek ezután további reakciókat tudnak beindítani. Ahhoz, hogy reakciókat tudjanak indukálni, megfelelő energiával kell rendelkezniük, emiatt többnyire kevésbé fontos az, hogy konkrétan milyen részecske hatására (nagy energiájú elektron, ion vagy foton) és milyen elemből lépnek ki az elektronok. A kozmikus sugárzás modellezésére a legcélszerűbb eszköz emiatt az elektronágyú használata. Az elektronnyaláb mágnesekkel könnyen irányítható, valamint az elektronok mozgási energiája változtatható, ezáltal akár különböző kozmikus sugárzási értékek esetében történő reakciók is vizsgálhatóak. A berendezés a fénysugárzás hatásait is képes reprodukálni. Erre egy 213-2800 nm hullámhossz között állítható lézer használható. A kiválasztott hullámhosszú lézernyaláb tükrök segítségével jut a reakciótérbe. A VIZSLA-hoz tartozik továbbá egy hidrogénatom lámpa is, mely Lyman- α sugárzást bocsát ki. Ennek a lámpának a segítségével – a lézerhez hasonlóan – a fénysugárzás hatására létrejövő folyamatokat lehet vizsgálni. Azért fontos a hidrogénlámpa, mert az Univerzumban a leggyakoribb elem a hidrogén, melynek a legintenzívebb sugárzása a

Lyman- α sugárzás. Emellett a VIZSLA rendelkezik egy hidrogénatomnyaláb-forrással is. Ez amiatt szükséges, mert a sűrű molekulafelhőkben rengeteg H-atom található, amik a sűrű molekulafelhők belsejében végbemenő reakciók beindításáért felelősek. Ezt a körülményt a laboratóriumban is szükséges modellezni, amihez egy célszerű választás a berendezés hidrogénatomnyaláb-forrással való felszerelése.

A VIZSLA egyedisége abban rejlik, hogy képes kiküszöbölni azt a problémát, amelyet a korábban már említett kondenzált fázisra jellemző széles spektrumvonalak jelentenek. Ehhez szükség van mind a két kriosztátra. A két kriosztáton található szubsztrát egymással szembe fordítható. Amíg a 3 K-es kriosztát melegszik az úgynevezett hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD) alatt, addig a másik kriosztát vele szembe forgatható, és a felmelegedett, ezért gázfázisba került molekulákat az egyik kriosztáton elhelyezett szubsztrátról a másikra lehet átszublímálni. A gázfázisba jutott molekulákhoz nagy mennyiségben argont lehet keverni, így a molekulák argon mátrixba fagynak ki a 10 K-es kriosztát szubsztrátjára. Azért érdemes argont választani erre a műveletre, mert az argon nagyon gyengén hat kölcsön a molekulákkal. (Az IPA-val és az acetonnal végzett kísérletek a során azonban *para*-H₂ mátrixot használtunk az argonnal szemben előnyös tulajdonságai miatt (lásd: 4.1. alfejezet). Ennek következtében a spektrumvonalak sokkal élesebbek lesznek, és jóval könnyebb egyértelműen azonosítani egy adott molekula sávját a spektrumban.) Ezt az átpárolgatási eljárást máshol nem alkalmazzák, ami világviszonylatban is egyedivé teszi a VIZSLA-t a laboratóriumi asztrokémiai területén.

4.1 Kísérletek szilárd *para*-H₂ mátrixban

A munkám során nem a fentebb leírt kísérleti módszerrel (átpárolgatás) dolgoztam, hanem a készülék egy másik lehetőségét használtam ki, ami a szilárd *para*-H₂ mátrixban végzett kísérletek lehetősége.

A H₂-molekulának két különböző magspinű változata létezik. Az *orto*-H₂-ben a H-atomok magspinjei ugyanabba az irányba mutatnak, míg a *para*-H₂ esetében a magspinek ellentétes irányba mutatnak egymáshoz képest. Ez azt is eredményezi, hogy az *orto*-H₂ paramágneses tulajdonságú, míg a *para*-H₂ diamágneses tulajdonsággal rendelkező molekula. A kétfajta H₂-molekula energiája között minimális a különbség, emiatt standard állapotban (25 °C-on, 100 000 Pa légköri nyomáson) egyenletes eloszlás szerinti (statisztikai) 3:1 arányban fordul elő a két változat. Alacsony hőmérsékleten, a termodinamikai egyensúly a

para-H₂ felé tolódik el. A VIZSLA képes alacsony hőmérsékleten tiszta *para*-H₂-t generálni, majd azt bejuttatni a 3 K-es szubsztrát felületére. Ugyan a *para*-H₂-jég számos tulajdonságában eltér az asztrofizikai jegektől, egy fontos tulajdonsága érdekessé teszi a használatát: a *para*-H₂ segítségével lehetővé válik az alacsony hőmérsékleten H-atomokkal lejátszódó reakciók megértése. Ez azért fontos, mert mint fentebb említettem, a sűrű molekulafelhőkben rengeteg H-atom található, a hőmérséklet pedig rendkívül alacsony. A kozmikus sugárzás és különösen az UV-sugárzás ezekbe a régiókba nem jut be, így itt a kémiai reakciók beindításáért elsősorban H-atomok a felelősek. A *para*-H₂ mátrixban történő H-atom-reakciókkal tehát ebben a régióban végbemenő kémiai folyamatok egy fontos csoportját tudjuk modellezni. A *para*-H₂ környezetében a laboratóriumban végbemenő reakciók lejátszódhatnak a csillagközi térben is. Ezáltal, ha a laboratóriumban sikerül megérteni a végbemenő folyamatokat, akkor érteni fogjuk a H-atomok segítségével a sűrű molekulafelhőkben lejátszódó reakciókat is. A *para*-H₂-jégben való kutatások egyébként egyáltalán nem elterjedtek, az ELTE-n kívül ezt a megközelítést csak az ötlet kidolgozóinak laboratóriuma, David Anderson és Yuan-Pern Lee csoportja használja. [16, 17, 18]

4.2 Hidrogénatom generálása

A H-atomok előállítása alapvető fontosságú az asztrokémiai reakciók vizsgálatához. Ez a laboratóriumban a következőképpen történik. A *para*-H₂ kifagyasztásakor ahhoz a mintán kívül kevés Cl₂-t is keverünk. Ezután 365 nm hullámhosszúságú UV-fénnyel sugározzuk be a kifagyasztott mintát. Ekkor a Cl₂-molekula kötése felszakad, és a molekula két Cl-atomra esik szét. Fontos ellenőrizni, hogy eközben a szintén a *para*-H₂ jégben lévő vizsgált molekula nem bomlik-e az UV-besugárzás hatására. Erre ellenőrzésképpen úgynevezett vak kísérletet végzünk, amikor is a Cl₂-molekula jelenléte nélkül végezzük el a besugárzást. Ha a felvett spektrumokban nem látunk semmiféle változást, akkor arra következtethetünk, hogy a vizsgált molekula nem bomlik 365 nm-es UV-fény hatására.

A létrejött Cl-atomok önmagukban nem reagálnak a *para*-H₂-molekulákkal. A következő lépésben a H₂-molekulákat 2217 nm-es infravörös sugárzással gerjesztjük. Ennek hatására a gerjesztett H₂-molekula már képes reakcióba lépni a klóratommal, és a reakció során HCl és egy H-atom keletkezik. Ezek a H-atomok a reakcióterben „közlekednek”. Ha találkozik egy H-atom és egy H₂-molekula, akkor a H-atom reagál a H₂-molekula egyik H-atomjával,

azzal új kötést hoz létre, az eredeti H₂-molekula másik H-atomja pedig „egyedül marad”. Szemléletesen:



Ennek a reakciónak energiagátja van. Mivel a szilárd *para*-H₂ mátrixban nincs elég magas hőmérséklet ahhoz, hogy a reakció klasszikus úton menjen végbe a gát fölött, így a kvantummechanikából ismert alagúteffektussal játszódhat le a reakció. Ez a folyamat rengetegszer ismétlődik a reakcióterben, így az úgynevezett kvantumdifúzió segítségével képesek mozogni a H-atomok a mátrixban. Amikor egy H-atom találkozik a vizsgált minta molekulájával, reakciók játszódhatnak le. Az érkező H-atom leszakíthatja a molekula egyik H-atomját, és ezzel létrehozhat H₂-molekulát, vagy az érkező H-atom a molekula valamelyik atomjára is kapcsolódhat, addicionálódva ezzel a molekulára.

4.3 A kísérletekhez tartozó kvantumkémiai számítások

Ahhoz, hogy a VIZSLA-val végzett kísérleteket ki lehessen értékelni, kvantumkémiai számításokra van szükség. Ezekhez a Gaussian programcsomagot használtuk. Először a molekula geometriáját kell meghatározni, majd erre az optimalizált geometriára meg kell oldani a magmozgásokra vonatkozó, időfüggetlen Schrödinger-egyenletet. Ez megadja a rezgési energiaszinteket és a spektroszkópiai átmeneteket. A program legyárt egy .log fájlt, melyben táblázatos formában megtalálhatóak a rezgési energiaszintek és a hozzájuk tartozó intenzitások harmonikus, illetve anharmonikus közelítésben. Ezek azért szükségesek, mert a használatukkal a kísérlet során képződő, korábban még nem megfigyelt gyökök azonosíthatóak az infravörös színeképvonalaik alapján. Ezeket a kvantumkémiai számításokat a dolgozatomhoz Keresztes Barbara PhD hallgató készítette a Gaussian 16 programmal. A számolási szint B3LYP/cc-pVTZ volt. Azért használta ezt a számolási szintet, mert ez jól működött korábbi kísérletek során más, hasonló molekulákra. [14, 19, 20]

5. Rezgési spektroszkópia

A rezgési spektroszkópia olyan módszerek összessége, amelyek a molekulák rezgési energiaszintjei közötti átmenetek tanulmányozásával foglalkoznak. Ezeket a módszereket két fő csoportra bonthatjuk az alapján, hogy az adott rezgési spektroszkópai módszer milyen jelenséget használ fel.

Az egyik az indiai származású fizikusról, Sir Chandrasekhara Venkata Raman-ról elnevezett Raman-spektroszkópia. Ez a módszer azon alapszik, hogy jellemzően közeli IR, UV vagy látható tartományba eső hullámhosszúságú monokromatikus fénnel sugározzák be a vizsgált molekulát. A molekulán a legtöbb esetben rugalmasan szóródnak fotonok. A fotonok egy része azonban nem energiaváltozás nélkül, hanem energiavesztéssel vagy -nyeréssel szóródik, azaz megváltozik a hullámhossza. Ez a változás nem lehet tetszőleges, csak annnyival változhat az energia, ami megfelel a molekula két energiaszintje közötti különbségének, azaz a rugalmatlan szóródás során a molekula más rezgési állapotba kerül. A szórt fényt hullámhossz szerint felbontják, és detektálják, hogy milyen hullámhosszaknál jelentek meg fotonok. Ismerve az eredeti, valamint a szóródott fény hullámhosszát, meg tudjuk határozni a molekula rezgési energiaszintjeit. [21]

A másik, számunkra most fontosabb eljárás az IR spektroszkópia. Ebben az esetben is a molekula rezgési szintjei közötti energiakülönbséget mérjük, itt azonban a Raman-spektroszkópiával ellentétben nem szóródás, hanem elnyelődés történik. Az a foton nyelődhet el, amelynek az energiája pontosan megfelel egy gerjesztésnek. Ahhoz, hogy az egyik rezgési energiaszintről egy magasabb rezgési energiaszintre lépjen át egy molekula, szüksége van energiára, amelyet erre a célra fel tud használni, ami történhet egy foton elektromágneses energiájának felhasználásával. Ebben az esetben abszorpciós IR spektroszkópiáról beszélhetünk. Abban az esetben, ha a molekula rezgési energiaszintje csökken, foton formájában kisugározza az energiakülönbözetet. Ekkor emissziós IR spektroszkópiáról beszélhetünk. Azért nevezzük ezt a módszert IR spektroszkópiának, mert ezeknek a fotonoknak a hullámhossza jellemzően az infravörös tartományba esik. [21]

Az IR-ben 3 nagy tartomány különböztethető meg. Az egyik a távoli infravörös tartomány, mely nagyjából a 10 cm^{-1} – 400 cm^{-1} intervallumot foglalja magában. Ezen a területen jelennek meg a spektrumokban a gyenge kötések alaprezgései. A második nagy tartomány a közeli infravörös. Ez nagyjából 400 cm^{-1} -től 4000 cm^{-1} -ig tart. Jellemzően itt jelennek meg azoknak a molekuláknak, vegyületeknek az alaprezgései, melyekben az atomok

kovalens kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. A harmadik tartomány a közeli infravörös, amely nagyjából 4000 cm^{-1} és 12500 cm^{-1} között helyezkedik el. Az IR spektrum ezen részén kis intenzitású pl. O-H nyújtási-rezgési felhangokat találhatunk. Létezik egy negyedik, manapság egyre gyakrabban külön kezelt tartomány, az 1 cm^{-1} és a 100 cm^{-1} közötti, úgynevezett terahertz tartomány (a hullámhosszt átszámítva frekvenciába terahertzes értékeket kapunk), amely többek között a gyógyszerkutatás területén lehet kulcsfontosságú a jövőben. [21]

Az infravörös spektroszkópiához kifejlesztett spektroszkópokat IR-spektrométereknek nevezzük. Ezeknek a spektrométereknek két fő csoportja van. Az egyik a ma már kevésbé népszerű, ún. diszperziós készülékek csoportja. Ezen belül is léteznek egy- illetve két fényputas berendezések is. A diszperziós készülékek közül utóbbi terjedt el széles körben. Ennek a berendezésnek a működési elve a következő. Az abszorbancia méréséhez szükséges ismerni a fény mintán való áthaladása előtti és utáni intenzitását is. Ezt technikailag úgy oldják meg, hogy az IR forrás által kibocsátott fotonok két irányba terelődnek egy sugárosztó segítségével. Az egyik nyaláb egy referencia felé halad (ez lehet pl. egy üres mintatartó), a másik pedig a minta felé. Miután áthaladt az egyik nyaláb a referencián, a másik pedig a mintán, egy forgó szektortükör segítségével a kiválasztott frekvencia szerint jut egyik és másik fénynyaláb a monokromátorba, majd végül a detektorba.

Az IR-spektrométerek másik csoportja – ami ma már a domináns csoport – az úgynevezett Fourier-transzformációs készülékek. Ezek a számítástechnika gyors fejlődésével a 20. század végétől kezdve átvették a diszperziós készülékek helyét. Általában ezek egyutas berendezések, azaz a referencia és a minta mérése nem egyszerre történik, hanem először a referenciamérést végezzük el, majd ezt követi a minta mérése. Ebben az esetben az IR forrásból egy nyaláb lép ki, melyet egy sugárosztó két részre oszt. Az egyik nyaláb elmeleg az álló tükör irányába, majd onnan visszaverődve még egyszer áthalad a sugárosztón, és a mintán keresztül a detektorba jut. A másik nyaláb a sugárosztón keresztül nem az álló, hanem egy mozgó tükör felé halad tovább. Innen visszaverődve, a sugárosztón keresztülhaladva a mintán át jut el végül a detektorba. Abban az esetben, ha a mozgó tükör és az álló tükör egymástól egyenlő távolságra található, akkor a két nyaláb egyszerre fog a detektorba érni, ugyanazzal a fázissal, emiatt erősítik egymást. Ugyanakkor az útkülönbség módosításával kioltást is el lehet érni. Monokromatikus fény esetében, a tükröt folyamatosan mozgatva az erősítések és gyengítések egy koszinuszgörbét rajzolnak ki, amely ennek a fénynek az ún. interferogramja. Abban az esetben, ha nem monokromatikus, hanem összetett fény a forrás, akkor az összes, az összetett fényben található különböző hullámhosszúságú fény által létrehozott koszinuszgörbék összegét

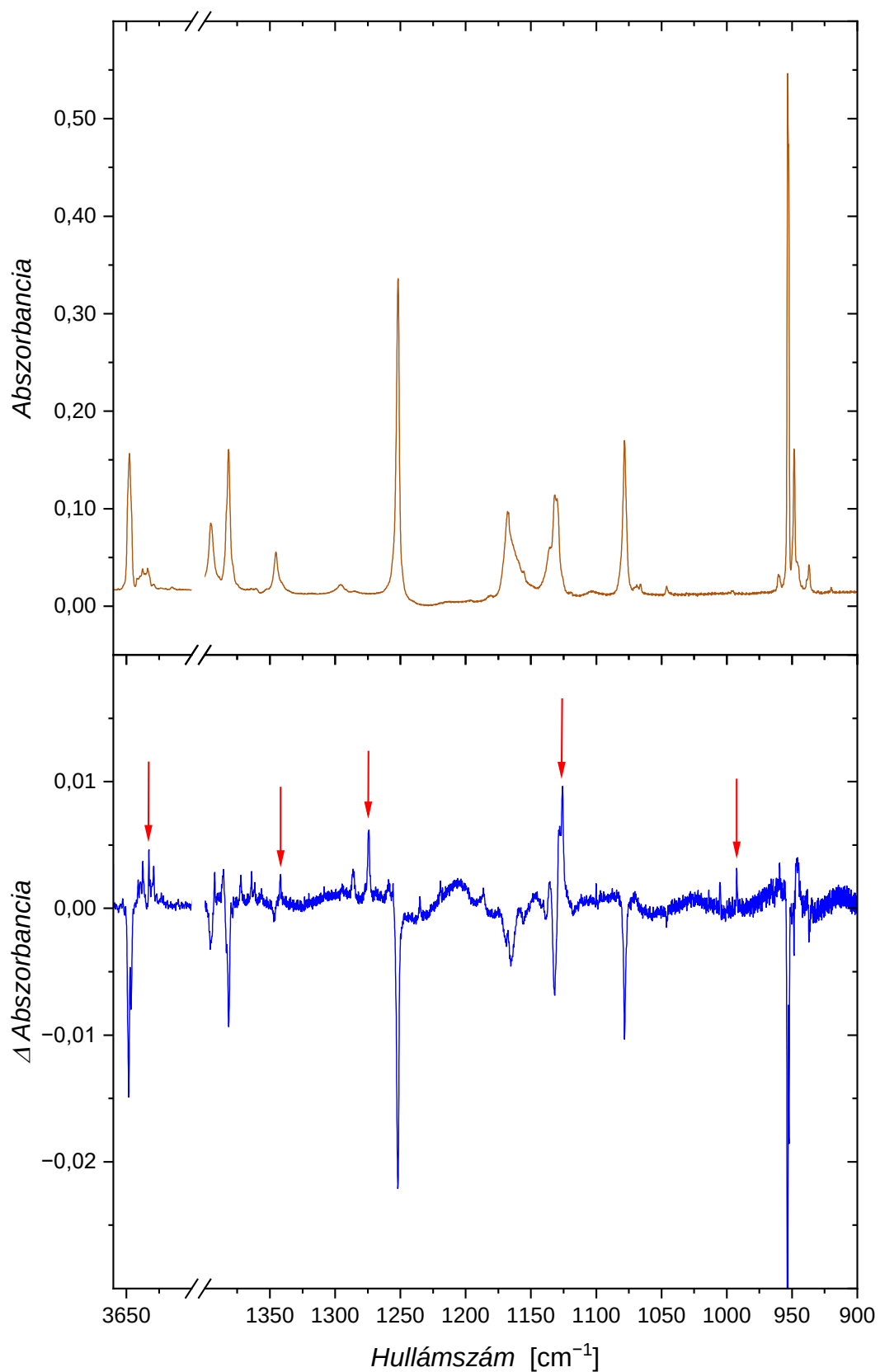
kapjuk meg az interferogramon. Ebből az interferogramból Fourier-transzformáció segítségével kapható meg az IR spektrum.

Ez utóbbi módszernek négy fontos előnye van a diszperziós készülékekkel szemben. Az egyik, hogy a berendezés a felépítését tekintve, optikai szempontból egyszerűbb. A másik, hogy a Fourier-transzformációs készülékek esetén a kalibráció egy jól ismert lézer hullámhosszal történik, és nem kell időről időre elvégezni, ellentétben a diszperziós készülékekkel, amiket újra és újra szükséges kalibrálni. Színén fontos előnye továbbá az is, hogy jobb a jel/zaj viszony aránya egy ugyanannyi idő alatt, diszperziós készülékkel végzett méréshez képest, mivel az interferogram minden pontja minden spektrumról tartalmaz információt, a diszperziós mérésnél ezzel ellentétben csak akkor kapunk információt, ha egy adott hullámhosszon mérünk, ezért a Fourier-transzformációs készülékek esetén effektíve több mérési idő jut egy spektrumra az interferogram esetében. Végül a jel/zaj viszony aránya azért is jobb, mert a diszperziós berendezéssel ellentétben a felbontás növeléséhez nincs szükség optikai részre.

Az IR spektroszkópia lehetőséget nyújt arra, hogy képesek legyünk azonosítani molekulákat. Ez történhet adatbázisok használatával, korábban már felvett molekulaszpektrumok alapján, vagy kvantumkémiai számítások segítségével is. Léteznek úgynevezett karakterisztikus frekvenciák is, ami arra vonatkozik, hogy egy-egy funkciócsoport rezgése általában ugyanazon a spektrumtartományon található. Ezek ismeretében ellenőrizni lehet, hogy rendelkezik-e egy adott funkciócsoporttal a molekula.

6. Eredmények

A kiértékelés során mind az IPA, mind az aceton esetében a 2217 nm-es besugárzás után, az éjszaka, sötétben történő folyamatokat, azaz a H-atomos reakciókat vizsgáltam az IR spektrumok alapján. Az éjszaka során fél óránként felvettem az OPUS programmal egy-egy spektrumot a mátrixról, ami lehetővé tette az időbeli változás nyomon követését. Az éjszaka során 15 ilyen spektrum készült. Ezek közül a két, időben egymástól legtávolabb esőt próbáltam venni, ekkor a legnagyobb mértékű a változás két spektrum között. Fontos, hogy a mérés elején az alapvonal kevésbé illeszkedik a mérés végén felvett spektrum alapvonalához. Ennek egyik oka, hogy a mérés elején a 2217 nm-es besugárzás után a mátrixnak szüksége van egy kis relaxációs időre (kb. 1 óra), emiatt célszerűbb a 2217 nm-es besugárzás után 1–1,5 órával készült, azaz 2. vagy 3. spektrumot venni kezdeti spektrumnak. A másik ok, ami miatt az alapvonal nem illeszkedik jól az, hogy a detektorban lévő folyékony nitrogén az éjszaka során elpárolog, így a detektor felmelegszik, elmozdítva az alapvonalat. Ennek a hatásnak a kiküszöbölése érdekében nem a felvett legutolsó (15.) spektrumot, hanem az éjszaka vége előtt 0,5–1,5 órával készült 12–14. spektrumot érdemes használni. Az IPA-val végzett kísérlet kiértékelése során a 3-as és 13-as spektrumot használtam fel. Ezek felhasználásával egy különbségi spektrumot készítettem (azaz a 13-as spektrumból kivontam a 3-as spektrumot) hogy lássam, milyen frekvenciaértéknél történt változás a spektrumokban. A 4. ábrán látható a kifagyasztás után felvett spektrum (barna), illetve az éjszaka elején és végén felvett spektrumok különbsége (kék).



4. ábra: Az IPA-val végzett kísérlet gyökök képződése szempontjából releváns spektrumrészlete (barna: kifagyasztás utáni spektrum; kék: 2217 nm-es besugárzás utáni éjszakai különbségi spektrum; piros nyíllal a $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök azonosított sávjai vannak jelölve).

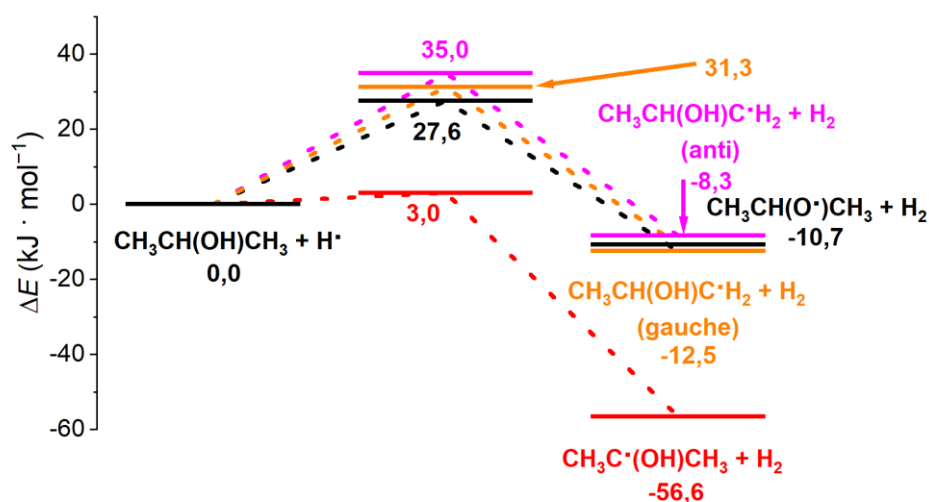
Az a sáv, amely a különbségi (kék) spektrumon a pozitív irányba mutat, olyan molekulához tartozik, aminek koncentrációja az éjszaka során nőtt, azaz az adott molekula képződött a H-atomos reakció során. Ha a sáv negatív irányban mutat, akkor a hozzá rendelhető részecske koncentrációja csökkent a kezdeti állapotban mérthez képest, tehát fogyott az éjszaka során. A kiértékelésnél a spektrumok 2500-3000 cm^{-1} közötti részét nem vizsgáltam. Ennek oka, hogy ebben a tartományban jellemzően csak HCl-komplexek sávjai találhatók, amik más molekulák azonosítását nagyon megnehezítik.

A laboratóriumi méréssel párhuzamosan kvantumkémiai számításokat végeztünk. A molekulákra számított energiákból meghatároztam az adott reakciók gátjának a magasságát, melyet az 1. táblázatban foglaltam össze összehasonlítóképpen. Ebből jól látszik, hogy az előzetes várakozásainknak megfelelően, az IPA esetében a legvalószínűbb reakció az, amikor a H-atom a középső C-atomról szakad le. A laboratóriumi kísérlet során azt vártuk, hogy ezt a molekulát látjuk majd a spektrumban.

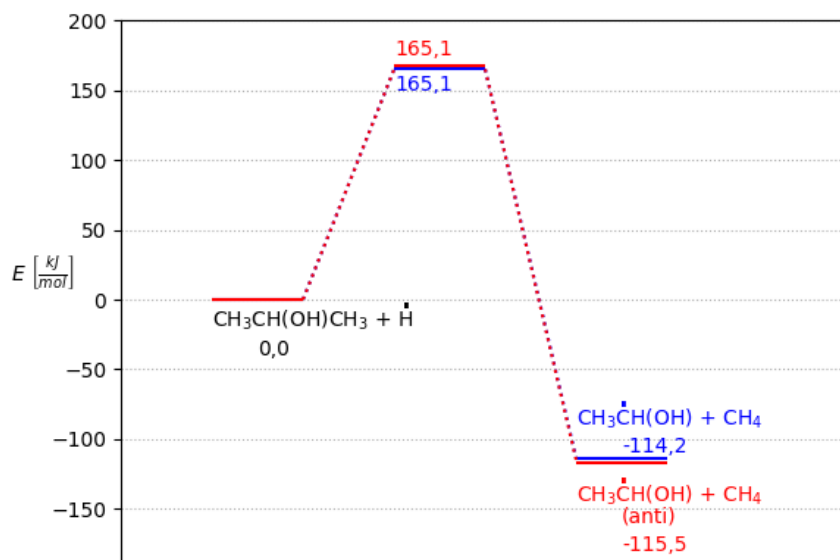
1. táblázat: Az IPA hidrogénatommal történő reakciója során keletkező gyökök energiagátjai.

	Gyökmolekula képlete				
	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (anti)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (gauche)	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ (anti)
hartree	0,01050	0,01332	0,01191	0,06287	0,06287
kJ/mol	27,6	35,0	31,3	165,1	165,1

Az energiagátakat minden gyökre egy-egy közös görbén ábrázoltam, ami az 5. és 6. ábrán látható. Az energiákat minden esetben az $\text{IPA} + \text{H}^\cdot$ rendszer energiájához viszonyítottam.



5. ábra: Az IPA H-leszakítással járó reakcióinak energiagátjai.



6. ábra: Az IPA H-addícióval járó reakciói közül az egyik energiagátja.

A 6. ábra mindkét termékének esetében ugyanúgy a CH_3 -csoportra addicionálódik a H-atom, azonban a két esetben különböző konformerek keletkeznek, más irányba áll az OH-csoport a két esetben. Ez okozza azt, hogy ugyan az átmeneti állapotban a molekulák energiája azonos, de a keletkező gyökök energiája eltér.

Az IPA-ból képződő lehetséges gyökök relatív mért és számolt intenzitásait, valamint a mért és számolt rezgési frekvenciaértékeit is összehasonlítottam. Megpróbáltam hozzárendelni a mért adatokhoz a lehetséges termékeket. Az egyértelműen azonosított $\text{CH}_3\text{C}^\bullet(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökhöz rendelt rezgési hullámszámokat a 2. táblázatban foglaltam össze. A többi, lehetséges

képződő gyökhöz is megpróbáltam hozzárendelni a spektrumsávokat (Függelék: F1. – F3. táblázat), ám ezek sikertelen próbálkozások voltak, ezen részecskék nem alakultak ki a kísérletek során, a sávok, amelyeket hozzájuk próbáltam rendelni, más molekulákhoz tartoznak.

2. táblázat: A $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök mért és számolt hullámszámértékei és relatív intenzitásai.

Mért hullámszám [cm^{-1}]	Számolt hullámszám [cm^{-1}]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
3632,9	3624,2	0,299	0,258
-	2959,2	-	0,429
-	2952,9	-	0,024
-	2925,2	-	0,226
-	2773,2	-	0,339
-	2754,5	-	0,548
-	1453,1	-	0,486
-	1445,6	-	0,016
-	1440,6	-	0,053
-	1427,0	-	0,065
-	1385,7	-	0,038
-	1372,5	-	0,043
1342,0	1342,3	0,164	0,092
1274,4	1267,0	1,000	0,206
1126,1	1110,5	0,597	1,000
-	1051,7	-	0,347
992,3	986,2	0,149	0,003
-	960,2	-	0,327
-	940,7	-	0,045
-	776,4	-	0,006
-	429,6	-	0,090
-	472,3	-	0,111
-	189,3	-	0,154

A $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökhöz egyértelműen sikerült hozzárendelnem a $992,3\text{ cm}^{-1}$, az $1126,1\text{ cm}^{-1}$ az $1274,4\text{ cm}^{-1}$ és az $1342,0\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál található sávokat. Ezek a sávok az éjszaka rögzített spektrumokon végig együtt mozogtak, és a görbe alatti területüknek az integrálja időegység alatt ugyanakkora arányban változott. A kvantumkémiai számításokkal összevetve pedig nagyjából ott vannak a sávok, ahol a számítások alapján várhatóak. Fontos megemlíteni továbbá, hogy a kísérlet során látható volt az OH nyújtás sávja $3632,9\text{ cm}^{-1}$ hullámszámértéknél, ami pozitív irányba mutatott a különbség spektrumon. Ez azt jelenti, hogy biztosan keletkezett olyan termék, amelynél a hidrogénatom nem az OH-csoportól szakad le.

Joggal feltételezhető ezek alapján, hogy tényleg az általunk várt gyök keletkezett az IPA-val történő hidrogénreakciók során.

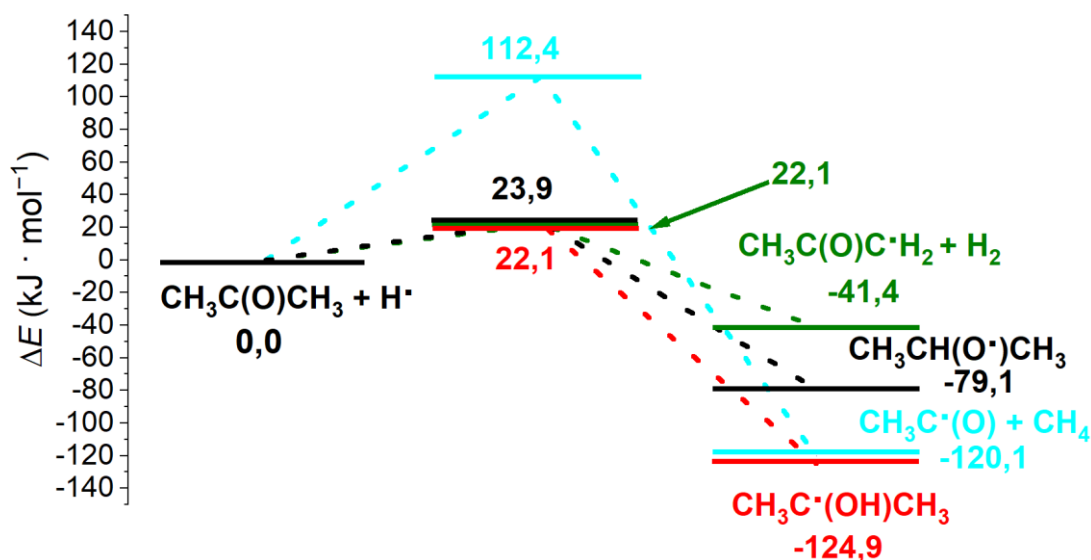
A kvantumkémiai számítások segítségével a rezgési hullámszámokat jól lehet becsülni, azonban a hullámszámokhoz tartozó intenzitások becslése gyakran egy 2-es szorzón belül bizonytalan. Az intenzitásértékeket a legnagyobb értékhez képest normáltam, így dimenzió nélküli, relatív értékeket kaptam, a mért és a számolt relatív intenzitások közvetlenül összehasonlíthatók lettek. Ahol legfeljebb a fentebb említett nagyjából 2-es szorzónyi az eltérés a két érték között, ott a mért és a számított intenzitások jó egyezést mutatnak. Jól látható, hogy a legtöbb esetben nagyságrendekkel eltérnek (Függelék F1. – F3. táblázat), és gyakorlatilag csak a $\text{CH}_3\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök esetén esnek egymáshoz képest közel az értékek. Fontos megjegyezni, hogy a kisebb intenzitású sávokat a kísérletek során nem látjuk. Előfordul, hogy viszonylag nagy számolt relatív intenzitású sáv sem látszik a spektrumban, ez akkor történhet meg, ha a sáv átfed egy másik molekula, ebben az esetben pl. az IPA sávjaival. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy a spektrumokat a kísérletek során $550\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban vettem fel, emiatt azokat a sávokat, amelyek ezen a tartományon kívül esnek, szintén nem látjuk a spektrumban. Az tehát, hogy mindössze négy sávot sikerült hozzárendelni a gyökhöz nem jelenti azt, hogy a hozzárendelés hibás, hiszen a többi sáv esetében egyéb logikus okokból nem tudunk mért sávokat hozzárendelni.

A kísérletek során vizsgáltuk az aceton molekula ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) H-atomos reakcióit is. Milyen termékek keletkezhetnek a reakció során? Ahogy az IPA esetén, ezekre a lehetséges kémiai reakciókra is kvantumkémiai számításokat végzett témavezetőm, Keresztes Barbara. Ezeket felhasználva, meghatároztam a gátak magasságát, majd összehasonítottam a különböző molekulákra számolt rezgési frekvenciákat a mért értékekkel. Az aceton H-atommal lejátszódó reakcióinak gátjait a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: Az aceton H-atommal lejátszódó reakciója során keletkező gyökök kialakulásának energiagátjai.

	Gyökmolekula képlete			
	$\text{C}^{\cdot}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^{\cdot})\text{CH}_3$
hartree	0,04280	0,00843	0,00840	0,00912
kJ/mol	112,4	22,1	22,1	23,9

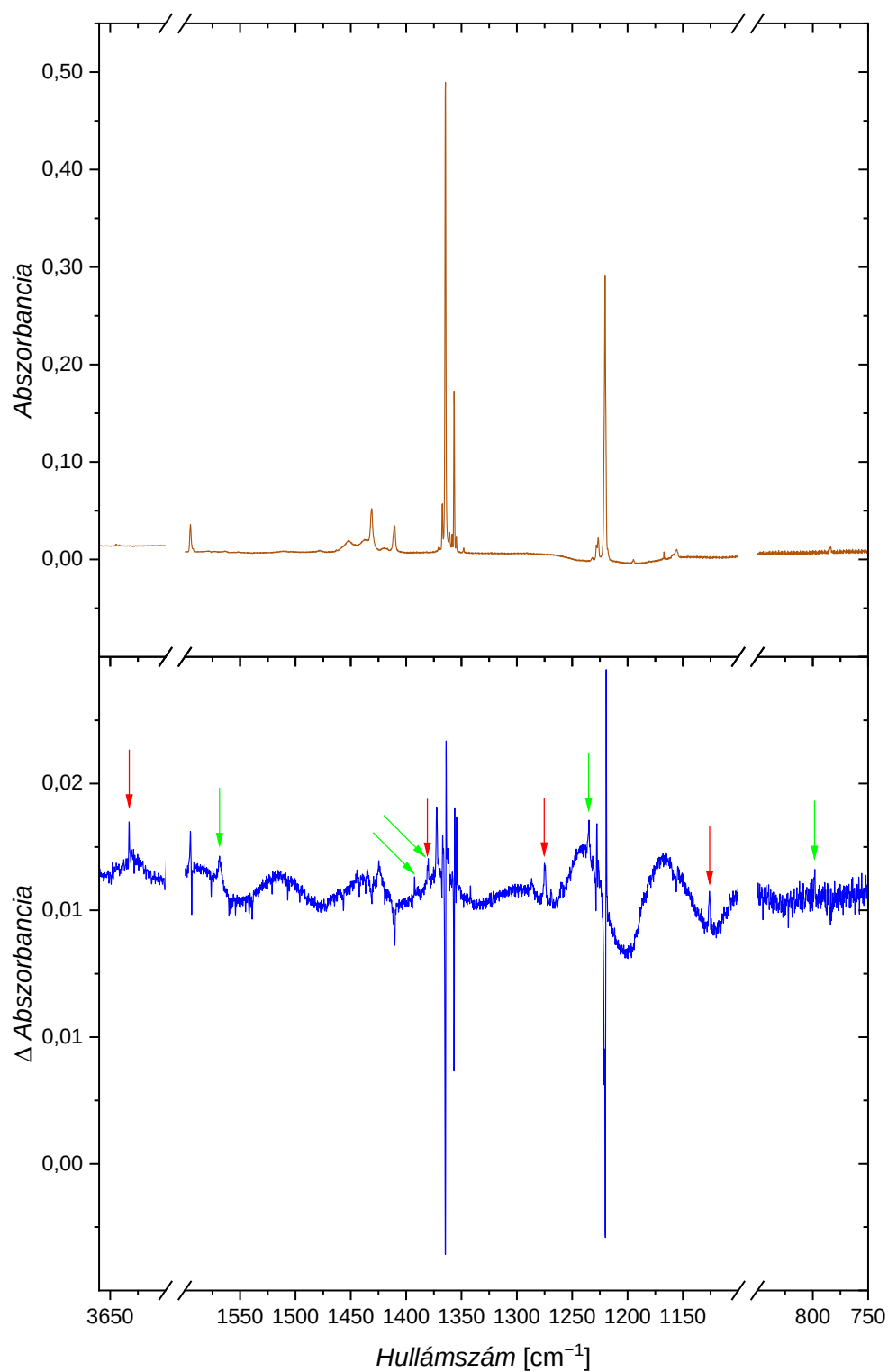
Az energiagátakat ebben az esetben is egy közös görbén ábrázoltam, ezt a 7. ábra mutatja. Az energiagátakat minden esetben az aceton + H[•] rendszer energiájához viszonyítottam.



7. ábra: Az aceton H-atom-leszakítással és -addícióval járó reakcióinak energiagátjai.

Jól látható, hogy a számítások szerint a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^\bullet\text{H}_2$ - és a $\text{CH}_3\text{C}^\bullet(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökök képződésének az energiagátja a legalacsonyabb, a $\text{C}^\bullet(\text{O})\text{CH}_3$ - és a $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3$ -gyökök esetében ezek a gátak sokkal magasabbak, kevésbé valószínű ez utóbbi reakciók lejátszódása. Az előzetes várakozásunk szerint arra számítottunk, hogy a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^\bullet\text{H}_2$ -gyök képződhet az aceton H-atomos reakciója során, azonban a minimálisan alacsonyabb gát miatt a kísérleti eredmények szerint nemcsak a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^\bullet\text{H}_2$ -gyök, hanem a $\text{CH}_3\text{C}^\bullet(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök is kialakult a mátrixban. Ez utóbbi ugyanaz a gyökmolekula, ami az IPA H-atomos reakciója során is kialakult az IPA középső C-atomján található H-atom leszakadásával.

Az acetonnal végzett kísérlet kiértékelése során a 4-es és 14-es spektrumot használtam fel. A 4-es kb. 2 órával az első spektrum után, a 14-es pedig kb. fél órával az utolsó (15-ös spektrum) előtt készült. Ezeknek vettem a különbségét is (a 14-es spektrumból kivontam a 4-es spektrumot), hogy lássam, milyen hullámszámmértéknél történt változás a spektrumokban, milyen hullámszámmértékek utalnak molekulák keletkezésére vagy fogyására. A 8. ábrán látható a kifagyasztás utáni spektrum (barna), illetve az éjszaka elején és végén felvett spektrumokból képzett különbségi spektrum (kék).



8. ábra: Az acetonnal végzett kísérletből a képződött gyökök szempontjából releváns IR spektrum részlete (barna: kifagyasztás utáni spektrum; kék: éjszaka elején és végén felvett spektrumok különbsége; zöld nyíl: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}\cdot\text{H}_2$ -gyökhöz azonosított sávok, piros nyíl: $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökhöz rendelt sávok).

Az IPA-hoz hasonlóan ebben az esetben is összevettem a mért és számolt hullámszámokat és intenzitásokat. Az IPA esetében részletezett megfontolások miatt ebben az esetben is a relatív intenzitásokat tüntettem fel az egyes rezgési frekvenciákhoz a 4. és 5. táblázatban.

4. táblázat A $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök esetén mért és számolt hullámszám értékei és relatív intenzitások.

Mért hullámszám [cm ⁻¹]	Számolt hullámszám [cm ⁻¹]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
3632,9	3624,2	0,462	0,258
-	2959,2	-	0,429
-	2952,9	-	0,024
-	2925,2	-	0,226
-	2887,1	-	0,339
-	2773,2	-	0,548
-	2754,5	-	0,486
-	1453,1	-	0,016
-	1445,6	-	0,053
-	1440,6	-	0,065
-	1427,0	-	0,038
-	1385,7	-	0,043
1372,5	1372,5	0,538	0,092
-	1342,3	-	0,206
1274,6	1267,0	1,000	1,000
1125,7	1110,5	0,923	0,347
-	1051,7	-	0,003
-	986,2	-	0,327
-	960,2	-	0,045
-	940,7	-	0,006
-	776,4	-	0,090

4. táblázat folytatása:

-	429,6	-	0,111
-	472,3	-	0,154
-	189,3	-	0,588

5. táblázat: A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}'\text{H}_2$ -gyök esetén mért és számolt hullámszámok és relatív intenzitások.

Mért hullámszám [cm^{-1}]	Számolt hullámszám [cm^{-1}]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
-	3115,5	-	0,093
-	3082,9	-	0,029
-	2942,0	-	0,226
-	2945,2	-	0,185
-	2932,0	-	0,048
1568,4	1543,7	1,000	0,775
-	1445,8	-	0,076
-	1460,8	-	0,129
1392,4	1397,4	0,706	0,288
1372,5	1362,0	0,412	0,292
1235,2	1235,5	0,647	1,000
-	1046,0	-	0,041
-	1005,2	-	0,078
-	916,0	-	0,089
798,4	797,5	0,235	0,064
-	759,7	-	0,330
-	520,5	-	0,224
-	504,7	-	0,015
-	391,2	-	0,042

5.táblázat folytatása:

-	345,1	-	0,002
-	63,1	-	0,002

Ebben a kísérletben az $1125,7\text{ cm}^{-1}$, $1274,6\text{ cm}^{-1}$ és $1372,5\text{ cm}^{-1}$ hullámszámhoz tartozó sávokat sikerült hozzárendelnem a $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökhöz. A $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^*\text{H}_2$ -gyökhöz pedig a $798,4\text{ cm}^{-1}$, $1235,2\text{ cm}^{-1}$, $1372,5\text{ cm}^{-1}$, $1392,4\text{ cm}^{-1}$ és $1568,4\text{ cm}^{-1}$ sávokat rendeltem hozzá. Ezek a sávok az éjszaka rögzített spektrumokon végig együtt mozogtak, és a görbe alatti területüknek az integrálja időegység alatt ugyanakkora arányban változott. A kvantumkémiai számításokkal összevetve pedig nagyjából ott vannak a sávok, ahol a számítások alapján várhatóak. Érdemes megjegyezni, hogy az IPA-val végzett kísérlethez hasonlóan $3632,9\text{ cm}^{-1}$ -nél itt is megjelent a $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök OH-nyújtás sávja.

A másik két lehetséges gyök estében ($\text{C}^*(\text{O})\text{CH}_3$ és $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^*)\text{CH}_3$) nem jelentek meg a számított hullámszámértékeknek megfelelő helyen új sávok a spektrumban ($\text{C}^*(\text{O})\text{CH}_3$ esetében), illetve nem voltak új sávok egyértelműen a gyökökhöz rendelhetőek ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^*)\text{CH}_3$). Emiatt ezt a két gyököt nem azonosítottam, ezek rezgési frekvenciaértékeit nem tüntettem fel külön táblázatban. Fontos megemlíteni, hogy a kvantumkémiai számítások eredményei alapján várható volt, hogy nem alakul ki ez a két gyök a kísérletek során, hiszen a kialakulásuk reakciógátja magasabb volt, mint a másik két, azonosított gyöké.

Mint korábban említettem, az intenzitások kvantumkémiai meghatározása egy kettes szorzón belül pontatlan. Ha megvizsgáljuk a két azonosított gyök esetében a mért és számolt relatív intenzitásokat, azt látjuk, hogy mind a $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^*\text{H}_2$ -, mind a $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök esetében elfogadható a relatív intenzitások eltérése. A $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök esetében kicsit nagyobb ugyan az eltérés, azonban ez még elfogadható számítási hibának. Egyes elméletileg intenzív sávok pedig azért nem láthatóak a kísérlet során, mert az acetonsávjaival átfednek, emiatt nem látjuk őket.

7. Konklúzió

Kísérleti úton vizsgáltam az IPA H-atommal történő reakcióit, azt feltételezve, hogy az IPA középső C-atomján található H-atom reagál egy szabad H-atommal így $\text{CH}_3\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyökmolekula, valamint H_2 -molekula keletkezik. A laboratóriumi kísérletek során felvett spektrumok, amelyeket kvantumkémiai számítások segítségével értékeltem ki, valóban alátámasztják ezt a feltételezést.

Ezen kívül a gyökök is reagálhatnak H-atomokkal, és új molekulákat hozhatnak létre. Ilyen folyamat például az, ha a $\text{CH}_3\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$ -molekula egy következő lépésben még egy H-atommal reakcióba lép. Ha az érkező H-atom a gyök OH-csoportjáról leszakít egy H-atomot, acetone és egy H_2 -molekula képződhet. Ez a folyamat azonban vagy nem történt meg, vagy a detektálási határ alatti szinten játszódtott le a kísérletek során, mivel a felvett spektrumok nem utaltak az acetone kialakulására.

Az acetonnal végzett kísérletek alapján a kezdeti feltételezés, miszerint az acetone egyik CH_3 -csoportjáról szakít le H-atomot az érkező H-atom, és így $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$ -gyök, valamint H_2 -molekula keletkezik, szintén helyesnek bizonyult. Ezen kívül a spektrumok alapján keletkezett $\text{CH}_3\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$ -gyök is, ami a reakcióhoz tartozó alacsony energiagáttal magyarázható. Második lépésben ebből a gyökmolekulából keletkezhet IPA, ha a középső C-atomhoz kapcsolódik egy szabad H-atom. Ezt a reakciót azonban nem sikerült megfigyelni a kísérletek során.

A kutatások tovább folytathatóak például úgy, hogy az IPA-nál a középső C-atomról leszakadó H-atom helyére egy másik molekula C-atomját kapcsoljuk egy reakció során, ezzel elágazásos szénláncú molekulát hozva létre. További mérési terveink között szerepelnek fotolízises kísérletek az IPA származékaival. Ezekből a molekulákból fotolízissel előállítható lehet az a két gyök is, amelynél az IPA OH-csoportjáról, valamint a szélső C-atomok egyikéről szakad le egy H-atom.

8. Függelék

F1. táblázat: A $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^*)\text{CH}_3$ -gyök esetén próbaként hozzárendelt mért és számolt hullámszámok és relatív intenzitások.

Mért hullámszám [cm ⁻¹]	Számolt hullámszám [cm ⁻¹]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
-	2979,8	-	0,335
-	2978,6	-	0,133
-	2965,5	-	0,475
-	2959,2	-	0,009
-	2944,7	-	0,072
-	2943,8	-	0,241
-	2657,1	-	0,182
-	1464,3	-	0,104
-	1453,1	-	0,055
-	1445,9	-	0,041
-	1440,3	-	0,006
1372,4	1369,9	0,205	0,001
1364,2	1348,5	0,256	0,001
-	1147,1	-	0,118
-	1171,7	-	0,078
1126	1123,9	1,000	0,256
-	865,9	-	0,272
798,7	789,5	0,231	0,175
-	961,1	-	0,029
-	890,5	-	0,031
-	806,4	-	1,000
790,5	785,4	-	0,002
-	380,8	-	0,003

F1. táblázat folytatása:

-	279,5	-	0,151
-	347,8	-	0,010
-	218,0	-	0,005
-	178,3	-	0,009

F2. táblázat: A $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}'\text{H}_2$ (gauche)-gyök esetén próbaként hozzárendelt mért és számolt hullámszámok és relatív intenzitások.

Mért hullámszám [cm^{-1}]	Számolt hullámszám [cm^{-1}]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
3629,2	3625,8	0,299	0,214
-	3098,6	-	0,203
-	3013,3	-	0,154
-	2968,5	-	0,339
-	2981,6	-	0,310
-	2850,6	-	0,122
-	2836,4	-	0,636
-	1458,6	-	0,002
-	1445,7	-	0,051
-	1426,4	-	0,034
1364,2	1365,2	0,149	0,053
1342,0	1347,2	0,164	0,588
-	1329,2	-	0,042
1274,4	1234,7	1,000	0,416
-	1132,3	-	0,013
1126,1	1092,7	0,597	0,106
992,2	990,5	0,149	1,000
-	938,0	-	0,045

F2. táblázat folytatása:

-	912,1	-	0,399
-	816,5	-	0,100
-	580,6	-	0,543
-	470,5	-	0,041
-	407,5	-	0,098
-	501,6	-	0,005
-	129,0	-	0,306
-	237,1	-	0,149
-	97,8	-	0,022

F3. táblázat: A $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\cdot\text{H}_2$ (anti)-gyök esetén próbaként hozzárendelt mért és számolt hullámszámok és relatív intenzitások.

Mért hullámszám [cm^{-1}]	Számolt hullámszám [cm^{-1}]	Relatív mért intenzitás	Relatív számolt intenzitás
3632,8	3632,6	0,475	0,268716595
-	3124,4	-	0,114
-	3035,0	-	0,140
-	2970,6	-	0,445
-	2954,7	-	0,414
-	2848,9	-	0,211
-	2753,9	-	0,404
-	1456,5	-	0,011
-	1451,8	-	0,058
1409,7	1415,7	0,125	0,060
1364,2	1364,5	0,250	0,094
-	1356,0	-	0,389
-	1297,9	-	0,143
1219,4	1213,5	0,075	1,000

F3. táblázat folytatása:

1126,1	1127,6	1,000	0,403
-	1060,2	-	0,068
-	1024,7	-	0,176
-	948,4	-	0,425
-	895,0	-	0,325
817,7	817,4	0,050	0,108
-	553,3	-	0,476
-	500,5	-	0,172
-	407,8	-	0,062
-	365,3	-	0,088
-	174,1	-	1,270
-	241,5	-	0,218
-	28,6	-	0,128

9. Hivatkozások

- [1] A. Belloche, R. T. Garrod, O. Zingsheim, H. S. P. Müller, K. M. Menten, Interstellar detection and chemical modeling of iso-propanol and its normal isomer, *A&A* 662:A110 (2022)
- [2] F. Combes, M. Gerin, A. Wooten, G. Wlodarczak, F. Clausset, P. I. Encrenaz, Acetone in interstellar space, *A&A* 180:L13-L16 (1987)
- [3] I. Newton, A letter of Mr. Isaac Newton, professor of the mathematicks in the University of Cambridge; containing his new theory about light and colors: Sent by the Author to the Publisher from Cambridge, Febr. 6. 1671/72; In Order to be Communicated to the R. Society., *Phil. Trans. Roy. Soc.* 6.80:3075-3087 (2014)
- [4] I. Newton: *Opticks: or, A Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light* (1704)
- [5] W. H. Wollaston, XII. A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 92:365–380 (1802)
- [6] J. Fraunhofer: *Denkschriften der Königlich Akademie der Wissenschaften zu München*, 5, 193–226. (1814 & 1815)
- [7] *Meteor Csillagászati évkönyv*, Magyar Csillagászati Egyesület, 212-232 (2023)
- [8] L. Foucault, Lumière électrique, *L'Institut: journal universel des sciences et des societes savantes en France et a l'etranger* 17:44–46 (1849)
- [9] G. Kirchhoff, R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen, *Ann. Phys. Chem.* 110:161–189 (1860)
- [10] J. Hartmann, Investigations of the Spectrum and Orbit of Delta Orionis, *ApJ*. 19:268–286 (1904)
- [11] A. S. Eddington: *The Internal Constitution of the Stars, Chapter XII: Diffuse matter in interstellar space*, Cambridge University Press (1926)
- [12] P. Swings, L. Rosenfeld, Considerations Regarding Interstellar Molecules, *ApJ* 86:483–486 (1937)
- [13] https://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html
- [14] P. V. Zasimov, A. D. Volosatova, S. Góbi, B. Keresztes, D. A. Tyurin, V. I. Feldman, G. Tarczay, Infrared spectroscopy of the α -hydroxyethyl radical isolated in cryogenic solid media, *J. Chem. Phys.* 160:024308 (2024)

- [15] G. Bazsó, I. P. Csonka, S. Góbi, G. Tarczay, VIZSLA—Versatile Ice Zigzag Sublimation Setup for Laboratory Astrochemistry, *Rev. Sci. Instrum.* 92:124104 (2021)
- [16] Bahou M., Das P., Lee Y.F., Wu Y.-J., Lee Y.-P., Infrared spectra of free radicals and protonated species produced in para-hydrogen matrices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2200 (2014)
- [17] Tsai S.-Y., Haupa K. A., Lee Y.-P., Hydrogen-Atom-Assisted Uphill Isomerization of N-Methylformamide in Darkness, *J. Am. Chem. Soc.* 144, 12339 (2022)
- [18] Tsuge M., Tseng C.-Y., Lee Y.-P., Spectroscopy of prospective interstellar ions and radicals isolated in para-hydrogen matrices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 5344 (2018)
- [19] B. Keresztes, S. Góbi, I. P. Csonka, G. Ragupathy, G. Bazsó, G. Tarczay, Astrochemically relevant H-atom-abstraction and H-atom-addition reactions connecting fulminic acid (HCNO) and formaldoxime (H₂CNOH), *MNRAS* 521:2649-2660 (2023)
- [20] B. Keresztes, B. Aazaad, A. Schneiker, S. Góbi, G. Ragupathy, P. G. Szalay, G. Tarczay, G., H-atom-assisted formation of key radical intermediates in interstellar sugar synthesis, *A&A*, 689:A21 (2024)
- [21] Sohár Pál: *A gyógyszerkutatás műszeres módszerei*, Magyar Kémikusok Egyesülete, 265 (2015)