

– Országos Tudományos Diákköri dolgozat –

**A fulminsav (HCNO) és a formaldoxim (H₂CNOH) közötti
H-atom addíciós és H-atom leszakításos reakciók vizsgálata
asztrokémiaailag releváns körülmények között**

Keresztes Barbara

ELTE TTK vegyész mesterszak

**Témavezetők: Dr. Tarczay György, egyetemi tanár és
Dr. Góbi Sándor, tudományos munkatárs**



Lezárva: 2022. január 15.

A dolgozat az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI
ÉS INNOVÁCIÓS HIVATAL



Új Nemzeti
Kiválóság Program

Tartalom

A dolgozat felépítése	4
1. Bevezetés, célkitűzések	5
2. Irodalmi előzmények	7
2.1. [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek	7
2.2. A [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek hidrogénezett és dehidrogénezett származékai a csillagközi térben	10
2.3. A [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek származékai közötti H ₂ -képződési katalitikus ciklusok laboratóriumi vizsgálata	13
3. A H-atom reakcióinak vizsgálata	16
3.1. A mátrixizolációs és a <i>para</i> -H ₂ mátrixizolációs technika	16
3.2. A H-atom reakcióinak vizsgálata mátrixizolációs technikával	19
4. A mérések során használt kísérleti berendezés	20
4.1. VIZSLA	20
4.2. A lézeregyüttes	22
4.3. Az IR spektrométer	22
5. A mérések kivitelezése	23
6. Kvantumkémiái számítások	25
7. Az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletek	30
7.1. Az 1,2,5-oxadiazol UV fotolízise	30
7.2. H-atommal játszódott reakciók	38
8. A formaldoximmal végzett kísérletek	42
8.1. H-atommal játszódott reakciók	42
8.2. A másodlagos UV fotolízis során játszódott reakciók	47
9. A fulminsav és a formaldoxim katalitikus ciklusa	53
9.1. A kísérletek során előállított részecskék IR sávjai	53
9.2. A megfigyelt katalitikus ciklus	53
10. Összefoglalás, további mérési tervek	55
Függelék	57
F1. Az infravörös spektroszkópia elméleti háttere	57
F2. A kvantumkémiái számítások elméleti háttere	59
F3. Az egyes kísérletek során azonosított részecskék rezgési frekvenciaértékeinek összehasonlítása	60
Köszönetnyilvánítás	64
Irodalomjegyzék	65

A dolgozat felépítése

Dolgozatom a fulminsav (HCNO) és a formaldoxim (H_2CNOH) közötti H-atom addíciós és H-atom leszakításos reakciók asztrokémiailag releváns körülmények közötti vizsgálatát mutatja be. A célkitűzések megfogalmazását követően a dolgozat egy irodalmi áttekintést tartalmaz, majd bemutatom a kísérletek során alkalmazott vizsgálati módszert, a *para*- H_2 mátrixizolációs technikát. A kísérletek elvégzéséhez használt VIZSLA berendezés és az ahhoz kapcsolódó spektrométer és lézeregység felépítésének leírása után a dolgozat az elvégzett kísérleteket tartalmazza. Ezt követően áttérek az elvégzett kvantumkémiai számításokra, a mérések során kapott eredmények kiértékelésére, a felvett spektrumok elemzésére. Mivel a dolgozatom két fontos eleme, az IR spektroszkópia elméleti háttere, illetve a kvantumkémiai számítások elméleti háttere az egyetemi tananyag részét képezi, emiatt ezt a két rövid fejezetet egy függelék tartalmazza a dolgozat végén. Ezen kívül a függelék a dolgozat által külön fejezetekben bemutatott adatokról (a más-más kísérletek során azonosított részecskék rezgési frekvenciaértékeiről) összehasonlító táblázatokat is tartalmaz, amely nem ad új információt, de jól mutatja a kapott eredmények helyességét.

A dolgozat két típusú ábrát tartalmaz: az egyik típus a vizsgált részecskék szerkezetét nem, míg a másik a molekulák szerkezetét is mutatja (ezen ábrákon a C-atomokat szürke, a H-atomokat fehér, az O-atomokat piros, a N-atomokat kék szín jelöli). A két típus két különböző megközelítés megkülönböztetésére szolgál. Míg az előbbi ábrák az elméleti feltételezéseket, elméleti megfontolásokat szemléltetik, addig az utóbbi típusú ábrák a valós szerkezeteket, a valóságban is lejátszódó reakciókat mutatják be.

1. Bevezetés, célkitűzések

A csillagközi térben 2021 decemberéig 268 vegyületet sikerült azonosítani spektroszkópiai módszerek segítségével, köztük számos pszeudohalogenidet is. [1] A pszeudohalogenidek jelentősek a csillagászati vizsgálatokban, mivel jelenlétükből, előfordulási arányukból jól lehet következtetni a csillagászati objektumok fizikai tulajdonságaira, kialakulásuk folyamatára.

A pszeudohalogenidek közé tartoznak többek között a $[H, C, N]$ és a $[H, C, N, O]$ izomerek. A csillagközi térben már mindkét $[H, C, N]$ izomert, a hidrogén-cianidot (HCN) [2] és a hidrogén-izocianidot (HNC) [3] is sikerült kimutatni. A $[H, C, N, O]$ izomerek közül eddig hármat, az izociánsavat (HNCO) [4], a ciánsavat (HOCN) [5] és a fulminsavat (HCNO) [6] sikerült azonosítani. Elméleti számolások alapján a negyedik $[H, C, N, O]$ részecske, az izofulminsav (HONC) is jelen lehet a csillagközi térben, de ezen molekula kimutatása érzékenyebb műszereket igényel. [7]

A csillagközi tér leggyakoribb részecskéje a H_2 -molekula. A csillagközi térben olyan kis nyomás uralkodik, hogy a hármas ütközések valószínűsége elhanyagolhatóan kicsi. Emiatt a H_2 -molekula nem keletkezhet közvetlenül két H-atom ütközésével, mivel nem lenne jelen olyan részecske, ami képes lenne elvezetni a molekula kialakulásakor felszabaduló többletenergiát. Így a két H-atom ütközés után, molekula kialakulása nélkül lepattan egymásról. Emiatt az asztrokémiában teljesen elfogadott az a nézet, hogy a H-atomok csillagközi porszemcsék felületén reagálnak egymással. Azonban a sűrű molekulafelhőkre jellemző $T = 10\text{--}20\text{ K}$ hőmérsékleten a fiziszorpcióval megkötött H-atomok tartózkodási ideje túl kicsi ahhoz, hogy hatékony legyen a reakció. A H_2 -molekula keletkezési problémájának egy lehetséges magyarázata az, hogy csillagközi porszemcsék felületén kemiszorpcióval kötődnek meg a H-atomok, a H_2 -molekulák katalitikus ciklusokban alakulhatnak ki. [8] A katalitikus ciklusok olyan ciklusok, amelyekben egy H-atom és egy másik részecske ütközésekor egy hidrogénezett gyök keletkezik. Ezt követően a gyök egy újabb H-atommal ütközhet, ekkor az első lépésben megkötött H-atom kilép a gyökből, így egy H_2 -molekula keletkezése mellett az eredeti, első ütközésben részt vevő molekula marad vissza. Kísérleteink során olyan katalitikus ciklust szerettünk volna megfigyelni, amelyben a fulminsav (HCNO) és – a csillagközi térben még nem kimutatott – formaldoxim (H_2CNOH) részecskék vesznek részt. A ciklus megfigyelése egyrészt megmutathatja, hogy kis szerves molekulák képesek a H_2 kialakulását katalizálni, emellett a ciklus megmutathatja, hogy van-e kapcsolat a két vizsgált molekula mennyisége között. Ha az egyensúly a HCNO részecske felé van eltolva, akkor ez magyarázattal szolgálhat

arra, hogy miért olyan kicsi a H_2CNOH mennyisége a HCNO részecskéhez képest, hogy eddig még nem sikerült detektálni a csillagközi térben.

Korábbi kísérleti eredmények alapján az 1,2,5-oxadiazol fotolízise során [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek keletkeztek. Ezek alapján az 1,2,5-oxadiazol, illetve a trimerjéből könnyen előállítható formaldoxim megfelelő kiindulási anyagok ahhoz, hogy segítségükkel a katalitikus ciklus mind a HCNO , mind a H_2CNOH irányából vizsgálható legyen. [9, 10]

A kísérletek során a H-atomok létrehozását, valamint a H-atomokkal lejátszódott reakciók során keletkezett reaktív részecskék, pl. gyökök csapdázását és vizsgálatát *para*- H_2 mátrixizolációs technika tette lehetővé. A *para*- H_2 a H_2 két magspin izomerének egyike, amelyben a két proton magspinje egymáshoz képest antiparalel. A *para*- H_2 mátrixizolációs technika előnye, hogy benne nagy hatékonysággal hozhatók létre H-atomok, amelyek alagúthatással gyorsan képesek diffundálni a mátrixban, majd a minta részecskéivel találkozáskor kémiai reakcióba léphetnek azokkal. Az így kialakuló részecskék a mátrixban csapdázódnak, emiatt szeparáltan helyezkednek el, nem lépnek kölcsönhatásba egymással, spektroszkópai módszerekkel detektálhatók. A technika további nagy előnye, hogy a minta részecskéi és a *para*- H_2 között nem alakulnak ki erős kölcsönhatások, ezért a spektroszkópai mérések során kapott spektrumok sávjai élesek és nagyon kis eltolódást mutatnak a gázfázisban észlelt sávokhoz képest. [11]

2021. december 25-én útjára indult a James Webb Űrteleszkóp (James Webb Space Telescope, JWST), ami a NASA (National Aeronautics and Space Administration, Nemzeti Repülési és Űrhajózási Hivatal), az ESA (European Space Agency, Európai Űrügynökség) valamint a Canadian Space Agency (Kanadai Űrügynökség) együttműködésével létrehozott űrteleszkóp. [12] Habár a legtöbb kismolekulát eddig mikrohullámú spektrumuk alapján azonosították a csillagközi térben, a JWST a korábbi IR űrteleszkópoknál sokkal érzékenyebb spektroszkópai műszerekkel lesz felszerelve, így képes lehet gázfázisú kismolekulák IR spektroszkópai detektálására is. Emiatt az elvégzett kísérletek során a célunk volt az említett katalitikus ciklus megfigyelésén kívül az előállított részecskék IR spektrumainak felvétele is, ami a jövőben segítheti ezen specieszek csillagközi térben való detektálását.

2. Irodalmi előzmények

A pszeudohalogenideknek nagy szerepe van a csillagászati vizsgálatok során. Ahogy azt már említettem, a különböző izomerek arányát sok külső körülmény befolyásolja, ezért az egyes specieszek aránya alapján jól lehet következtetni csillagászati objektumok fizikai tulajdonságaira és kémiai evolúciójára. [13] Emellett a pszeudohalogenideknek nagy jelentősége lehet különböző biomolekulák, például nukleinsavak kialakulása során is. [14, 15]

A csillagközi térben nagyon kis nyomás és alacsony hőmérséklet uralkodik, a reakciókat alapvetően kinetikai, és nem termodinamikai kontroll határozza meg. Emiatt a pszeudohalogenidek élettartama hosszabb, a nagyobb energiájú izomerek is jelen vannak a csillagközi térben, amelyeknek nagy jelentősége van az asztrokémiai folyamatokban. A pszeudohalogenidek egy része a földi körülmények között kevésbé stabil, rövid élettartamú, ezért vizsgálatukhoz speciális berendezésekre és módszerekre van szükség.

A világűrben a részecskék megfigyelése spektroszkópiai módszerekkel (pl. mikro- és milliméterhullámú spektroszkópia, IR spektroszkópia) lehetséges. Ahhoz, hogy a csillagközi térben felvett spektrumokat elemezni, az egyes specieszeket azonosítani lehessen, a spektroszkópiai méréseket laboratóriumi körülmények között is el kell végezni. Ezen kívül a laboratóriumi vizsgálatok fontosak a csillagközi térben végbemenő kémiai reakciók tanulmányozása miatt is. A munkám során alkalmazott ún. *para*-H₂ mátrixizolációs technika alkalmas arra, hogy a csillagközi térben gyakori H-atom reakciókat nagyon hatékonyan vizsgáljuk, a reakciókban képződő reaktív gyököket azonosítsuk.

2.1. [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek

A [H, C, N] izomerekkel kapcsolatban számos kvantumkémiai számítást végeztek elméleti kémiával foglalkozó kutatócsoportok. [16, 17, 18, 19, 20] Az elvégzett számítások szerint két alacsony energiájú [H, C, N] izomer létezik: a HCN (hidrogén-cianid) és a HNC (hidrogén-izocianid) részecske. Mivel a HCN a HNC molekulánál termodinamikailag stabilabb, ezért földi körülmények között túlnyomórészt ez a speciesz fordul elő, ám a csillagközi térben a termodinamikai kontroll hiánya miatt összemérhető a két [H, C, N] izomer mennyisége. [21]

A földi körülmények között is stabil HCN-molekula gázfázisú spektrumát már 1932-ben felvette Kyu N. Choi és E. F. Barker. [22] A részecskét mátrixizolációs technika segítségével először Charles M. King és Eugene R. Nixon vizsgálta 1968-ban. Kísérleteik során $T = 4$ és

20 K hőmérsékletű argon-, nitrogén- és szén-monoxid mátrixban vették fel a HCN infravörös spektrumát. [23]

A HNC-molekula IR spektrumát Dolphus E. Milligan és Marilyn E. Jacox vette fel 1963-ban mátrixizolációs technika alkalmazásával. A szobahőmérsékleten instabil HNC speciesz előállításához kísérleteik során a $T = 4$ K hőmérsékletű argonmátrixban metil-azidot csapdáztak, majd a prekuzort fotolizálták, így jöttek létre a mátrixban a hidrogén-izocianid molekulák. [24]

A csillagközi térben mindkét [H, C, N] izomert sikerült már detektálni. Lewis E. Snyder és David Buhl két egymást követő évben azonosította a két részecskét, a HCN-molekulát 1971-ben [2], míg a HNC-molekulát 1972-ben [3].

Elméleti számítások alapján a [H, C, N, O] izomereknek négy nyílt láncú, alacsony energiájú formája létezik: a HOCN (ciánsav), a HNCO (izociánsav), a HCNO (fulminsav) és a HONC (izofulminsav) molekula. [25] A csillagközi térben a négy izomer közül eddig csak hármat, a HOCN, a HNCO és a HCNO részecskét sikerült detektálni jelentős mennyiségben, a kevésbé stabil HONC molekulát még nem. [1] A dolgozat további részében emiatt csak az első három izomerrel végzett vizsgálatokat mutatom be.

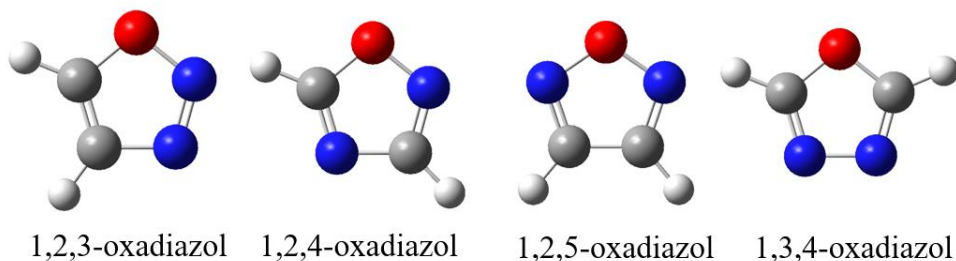
A HNCO-molekula gázfázisú IR spektrumát először Herzberg és Reid vette fel 1950-ben. [26, 27] A HNCO részecskét mátrixizolációs technika segítségével először Marilyn E. Jacox és Dolphus E. Milligan vizsgálta 1963-ban. Kísérletük során $T = 4$ és 20 K hőmérsékleten fagyasztották ki a részecskét argon- és nitrogénmátrixban. A HNCO-molekula IR spektrumának felvételét követően UV-fénnyel fotolizálták a minta részecskéit, ennek során a kiindulási anyag HOCN-molekulává izomerizálódott. A kísérlet elvégzésével Jacox és Milligan voltak az elsők, akik felvették a HOCN-molekula infravörös spektrumát. [24]

A HCNO-molekula első gázfázisú IR spektrumát Beck és Feldl vette fel 1966-ban. [28] A spektrumsávok azonosítását pontosabb mérésekkel Brenda P. Winnewisser és Manfred Winnewisser erősítették meg 1969-ben. [29]

A csillagközi térben Snyder és Buhl 1972-ben a Sagittarius B2-ben azonosította az első [H, C, N, O] izomert, a HNCO-molekulát. [4] 2009-ben ugyanebben a molekulafelhőben, a Sagittarius B2-ben, Brünken, Gottlieb, McCarthy és Thaddeus HOCN-részecskéket detektált. [5] Ugyanebben az évben, 2009-ben Marcelino, Cernicharo, Tercero és Roueff a HCNO-molekulát is azonosította a csillagközi térben. [6]

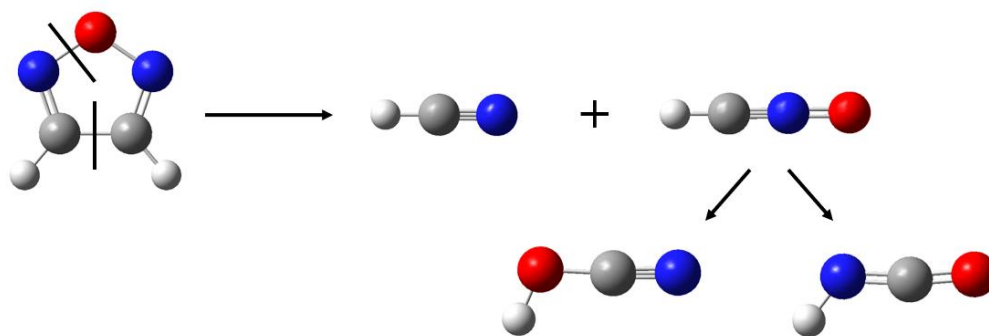
Korábban a kutatócsoportunkban elvégzett laboratóriumi vizsgálatok alapján az oxadiazolok (1,2,5-oxadiazol, illetve 1,3,4-oxadiazol) jó prekursorok [H, C, N] és [H, C, N, O]

izomerek előállítására. [9] Az oxadiazolok aromás vegyületek, melyekben 2 szénatom, 2 nitrogénatom és 1 oxigénatom alkot egy ötagú gyűrűt. Az oxadiazolok 4 lehetséges konstitúciós izomerjét mutatja a 2.1. *ábra*.

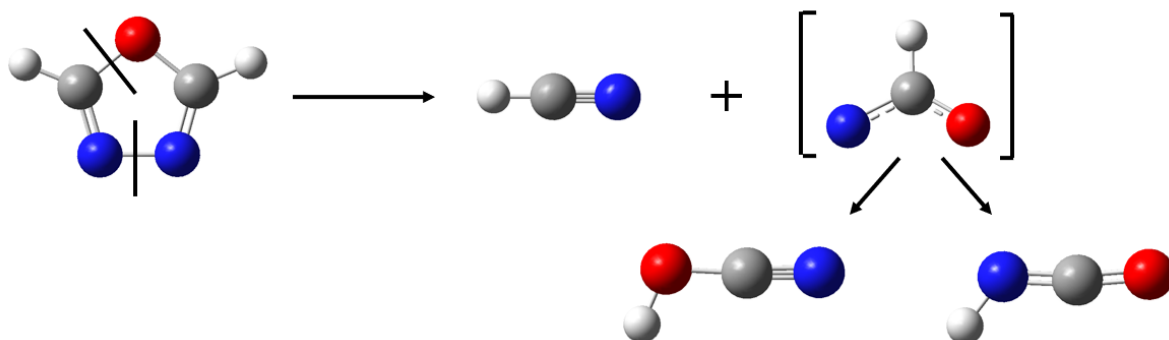


2.1. *ábra.* Az oxadiazolok konstitúciós izomereinek szerkezete.

Az elvégzett kísérletek során a nemesgázmátrixban leválasztott, majd $\lambda = 220$ nm hullámhosszú fénnel besugárzott 1,2,5-oxadiazol és 1,3,4-oxadiazol molekulák fotolizálódtak. Az 1,2,5-oxadiazol esetén az elsődleges fotolízistermékek HCN és HCNO részecskék voltak, majd a HCNO részecskék izomerizációjával HNCO- és HOCN-molekulák is kialakultak a mátrixban. Az 1,3,4-oxadiazol elsődleges fotolízistermékei a HCN részecske és feltételezhetően egy kevésbé stabil nitrén volt. A nitrén pillanatszerű izomerizációjával HNCO- és HOCN-molekulák is létrejöttek a reakcióban. A két oxadiazol esetén lejátszódott reakciókat mutatja a 2.2-3. *ábra*.



2.2. *ábra.* Az 1,2,5-oxadiazol UV fotolízise során lejátszódó reakció. [9]

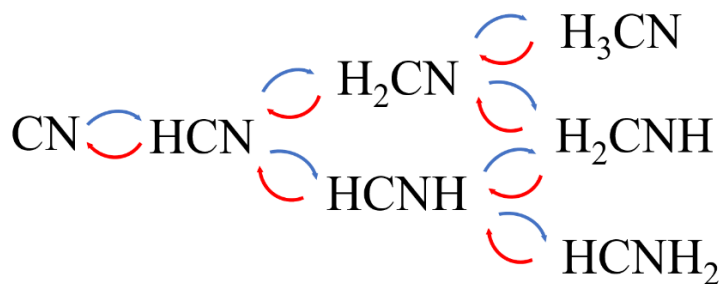


2.3. *ábra.* Az 1,3,4-oxadiazol UV fotolízise során lejátszódó reakció. [9]

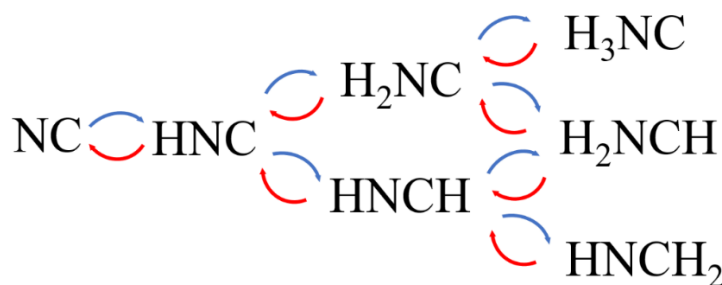
Az IR spektroszkópiai megfigyelések azt mutatták, hogy a keletkező részecskék nem monomerekként voltak jelen, hanem hidrogénkötéses $[H, C, N] \cdots [H, C, N, O]$ komplexeket képeztek argon és kripton mátrixokban. A *para*-H₂ mátrixokra nem jellemző az üregeffektus, emiatt *para*-H₂ mátrixokban a nemesgázmátrixoktól eltérően a $[H, C, N]$ és $[H, C, N, O]$ izomerek nem komplexekként, hanem előzetes várakozásaink szerint monomerekként alakíthatók ki. Ezek alapján előzetes feltételezéseink szerint az 1,2,5-oxadiazol megfelelő prekursor lehetett a kísérleteink során a HCNO-molekulák előállítására.

2.2. A $[H, C, N]$ és $[H, C, N, O]$ izomerek hidrogénezett és dehidrogénezett származékai a csillagközi térben

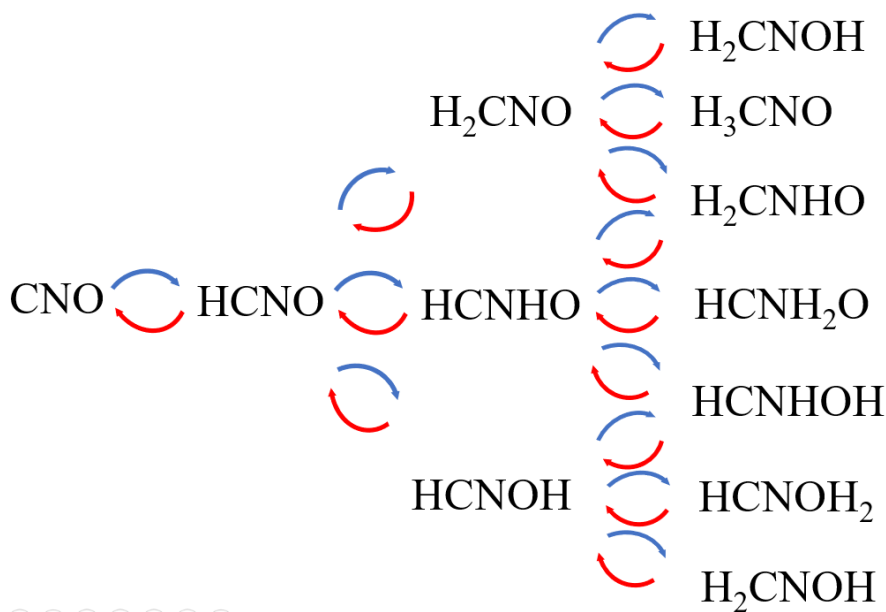
Míg földi körülmények között a $[H, C, N]$ és a $[H, C, N, O]$ izomerek hidrogéneződésével vagy dehidrogéneződésével kialakuló specieszek instabilak, nem kimutathatók, addig a csillagközi térben elég hosszú az élettartamuk, felhalmozódhatnak annyira, hogy detektálhatók legyenek. Azon részecskéket, amelyek hidrogéneződéssel, illetve dehidrogéneződéssel elvileg kialakulhatnak a $[H, C, N]$ és $[H, C, N, O]$ izomerekből a 2.4-2.8. *ábra* mutatja. A jobb átláthatóság érdekében a 2.4-2.8. *ábrán* a H-atomokat és a H₂-molekulákat nem tüntettem fel.



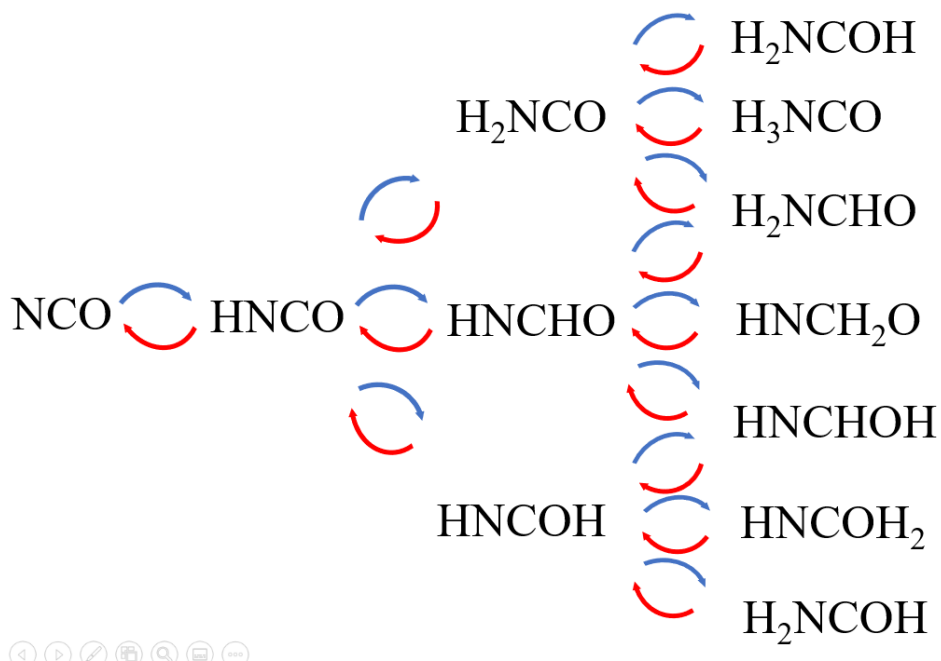
2.4. ábra. A HCN hidrogénatommal történő ütközése során végbemehető folyamatok. A kék nyilak a H-atom addícióját, a piros nyilak a H-atom leszakítását jelölik.



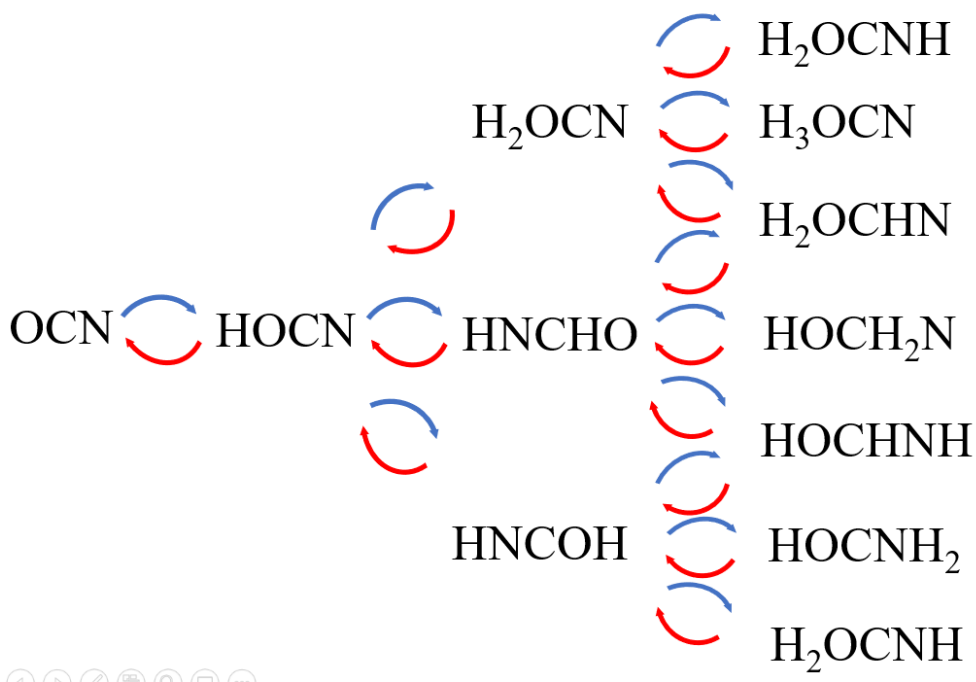
2.5. ábra. A HNC hidrogénatommal történő ütközése során végbemehető folyamatok. A kék nyilak a H-atom addícióját, a piros nyilak a H-atom leszakítását jelölik.



2.6. ábra. A HCNO-molekula hidrogénatommal történő ütközése során végbemehető folyamatok. A kék nyilak a H-atom addícióját, a piros nyilak a H-atom leszakítását jelölik.



2.7. ábra. A HNCO-molekula hidrogénatommal történő ütközése során végbemehető folyamatok. A kék nyilak a H-atom addícióját, a piros nyilak a H-atom leszakítását jelölik.



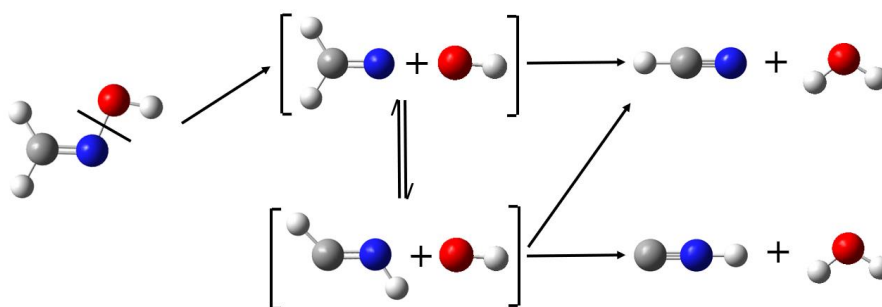
2.8. ábra. A HOCN-molekula hidrogénatommal történő ütközése során végbemehető folyamatok. A kék nyilak a H-atom addícióját, a piros nyilak a H-atom leszakítását jelölik.

A 2.4-2.8. ábrán feltüntetett hidrogénezett, illetve dehidrogénezett származékok közül már több részecskét sikerült detektálni a csillagközi térben, például 1940-ben a CN-gyököt [30],

1971-ben az NH_2CHO -molekulát [31], 1973-ban a H_2CNH -részecskét [32], 1974-ben a H_3CNH_2 -molekulát [33], 1994-ben a H_2CN -részecskét [34], 2018-ban az NCO -gyököt [35], 2021-ben a legegyszerűbb aminokarbint, a H_2NC -részecskét. [36].

A HCNO -részecske egyik többszörösen hidrogénezett származékának tekinthető a formaldoxim (H_2CNOH) is, ahogy ez a 2.6. ábrán látható. Az oximok a csillagközi tér gyakori részecskéi, emiatt a formaldoxim molekuláról is feltételezhető, hogy jelen van a csillagközi térben, ám eddig még nem sikerült detektálni. [37]

Korábban laboratóriumi körülmények között már vizsgálták a formaldoxim molekula fotolitikus bomlását. A kísérleti eredmények szerint a H_2CNOH $\lambda = 193$ nm hullámhosszú fénnel végzett fotolízisével $[\text{H}, \text{C}, \text{N}]$ izomerek állíthatók elő. [10] A kapott eredmények alapján a H_2CNOH elsődleges fotolízistermékei a H_2CN -gyök és az OH -gyök. A H_2CN -gyök HCNH -gyökké képes izomerizálódni. A gyökök egymással való reakciója során HCN -molekula és H_2O , illetve HNC molekula és H_2O jön létre. A formaldoxim fotolízise során lejátszódott reakciót mutatja a 2.9. ábra.



2.9. ábra. A formaldoxim UV fotolízise során lejátszódó reakció. [10]

A csillagközi térben mostanáig azonosított specieszek, illetve kémiai megfontolások alapján valószínűsíthető, hogy a csillagközi térben több olyan részecske is előfordul, amelyek $[\text{H}, \text{C}, \text{N}]$ és $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}]$ izomerek hidrogénezett vagy dehidrogénezett származékai. Lehetséges, hogy ezek a részecskék katalitikus ciklusok tagjai. Ezen részecskék laboratóriumi vizsgálata segíti a csillagközi térben végbemenő kémiai folyamatok megértését.

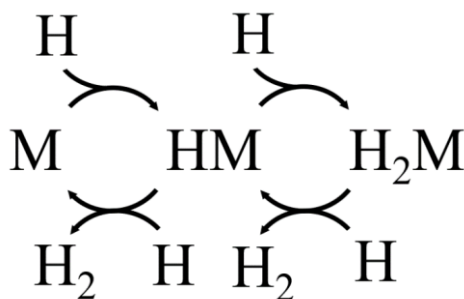
2.3. A $[\text{H}, \text{C}, \text{N}]$ és $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{O}]$ izomerek származékai közötti H_2 -képződési katalitikus ciklusok laboratóriumi vizsgálata

A csillagközi tér leggyakoribb részecskéje a H_2 -molekula. A H_2 -molekula nagy mennyiségben való jelenlétét sokáig nem tudták megmagyarázni a kutatók. A csillagközi térben

az alacsony nyomás és alacsony hőmérséklet miatt nagyon kicsi a hármas ütközések valószínűsége. Emiatt gázfázisban nincs olyan molekula, amely képes lenne elvezetni a reakció során felszabaduló energiát, így az rögtön szét is veti a molekulát. A csillagközi térben tehát a H_2 -molekula nem tud közvetlenül két H-atom ütközésével kialakulni. Hendrik Christoffel van de Hulst 1948-ban megalkotott elmélete szerint a H-atomok megkötődhetnek porszemcsék felületén, majd ez a felület katalizálhatja a H_2 -molekulák kialakulását. [38] Smoluchowski és társai az 1980-as években elméleti számításokat végeztek. A kapott eredményeik alapján a van de Hulst által felállított modell csak jóval kisebb H_2 -molekula keletkezési sebességet jósolt, mint amit az asztrofizikai mérések mutattak. [39, 40] A H_2 -molekula keletkezését magyarázhatják a csillagközi térben lejátszódó katalitikus ciklusok. [8] A katalitikus ciklusokban a H_2 -molekula nem közvetlenül két H-atom reakciójával alakul ki, hanem egy katalizátor molekula hidrogéneződése, majd dehidrogéneződése során.

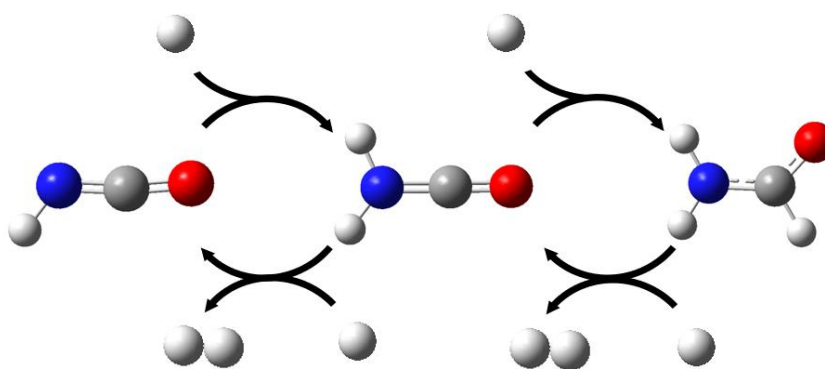
Ha a H-atom egy másik részecskével ütközik, akkor a molekulához kötődhet, azaz a speciesz hidrogéneződik. Más esetben az ütközés során a H-atom egy másik H-atomot hasít le a részecskéről, így az egy H_2 -molekula képződés közben dehidrogéneződik. Több reakció, több ütközés esetén a hidrogéneződési, illetve a dehidrogéneződési folyamat egymást követve is végbemehet. Két ütközés esetén, ha egy hidrogéneződési és egy dehidrogéneződési reakció játszódik le, akkor a két reakció eredményeképpen az eredeti speciesz mellett egy H_2 -molekula keletkezik. Így a két irányban egymás után végbemenő folyamatok a H_2 -molekula kialakulását segítő katalitikus reakcióciklusokat hozhatnak létre.

Amennyiben egymás után két H-atommal való ütközés során azonos típusú (H-atom addíció vagy H-atom leszakítás) folyamat játszódik le, úgy a reakcióban részt vevő speciesz kétszer is hidrogéneződhet vagy kétszer dehidrogéneződhet. Ebben az esetben a katalitikus ciklus további lépésekkel is kibővíthető. Egy többlépéses katalitikus ciklus általános folyamatát mutatja a 2.10. ábra.



2.10. ábra. Egy katalitikus ciklus általános folyamata. [8]

Laboratóriumi kísérletek során már sikerült konkrét katalitikus ciklusokat modelleznie a kutatóknak. 2019-ben Karolina A. Haupa és társai egy olyan katalitikus ciklust vizsgáltak, amely az egyik [H, C, N, O] izomert, a HNCO-molekulát is tartalmazta. Eredményeik alapján a HNCO részecske egy katalitikus cikluson keresztül egyensúlyban van a csillagközi tér egy másik kémiai specieszével, a H_2NCHO részecskével, a formamiddal, ami a legkisebb amidkötést tartalmazó molekula. A vizsgált katalitikus ciklus során lejátszódott folyamatokat mutatja a 2.11. ábra. [41]



2.11. ábra. A HNCO/ H_2NCO / H_2NCHO rendszer katalitikus ciklusa. [41]

Az elvégzett laboratóriumi kísérletek során a célunk elsősorban egy másik [H, C, N, O] izomer, a HCNO és a H_2CNOH részecskék közötti katalitikus ciklus megfigyelése volt.

3. A H-atom reakcióinak vizsgálata

A csillagközi tér egyik leggyakoribb részecskéje a H-atom, emiatt itt nagyon gyakoriak a H-atom részvételével lejátszódó reakciók. A 2.3. fejezetben bemutatott hidrogénezési és dehidrogénezési folyamatok modellezése többféle laboratóriumi módszerrel is lehetséges.

A H-atommal végbemenő reakciók tanulmányozásának egyik módszere a gázfázisú ütközéses reakciók vizsgálata. Ebben az esetben a H-atomokat egy atomforrásban alakítják ki a H₂-molekulák termikus vagy mikrohullámú besugárzással végzett bontásával. Ezt követően az atomnyalábot, illetve a vizsgált reaktáns molekulák nyalábját keresztirányban átvezetik egymáson, így alakítanak ki hidrogénezett, illetve dehidrogénezett termékeket. [42, 43, 44]

A jegekben lejátszódó folyamatok vizsgálata lehetséges H-atomok *in situ* jégben való előállításával is. Vizet, illetve különböző savakat tartalmazó jegekben UV-fénnyel való besugárzás hatására a prekursorok fotodisszociációjával H-atomok jönnek létre. A technika segítségével vizsgálhatók a H-atomok és a jég más specieszei között lejátszódott kémiai reakciók. A módszer hátránya, hogy általában kevés termék keletkezik, az asztrofizikai jegekben a spektrumsávok szélesek. Ezért ez a módszer fontos, de kevésbé érzékeny. [45, 46]

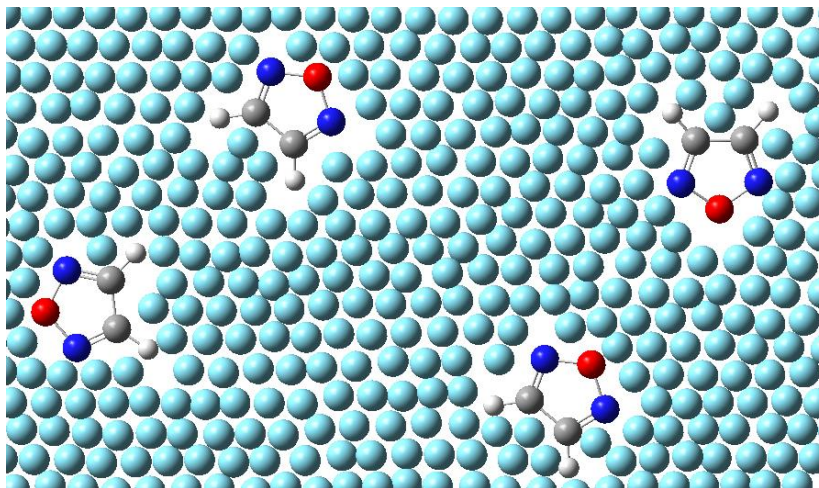
A H-atommal végbemenő reakciók az említett módszerek mellett *para*-H₂ mátrixizolációs technikával is modellezhetők, az általunk elvégzett kísérletek során ezt a módszert alkalmaztuk a kémiai reakciók modellezésére.

3.1. A mátrixizolációs és a *para*-H₂ mátrixizolációs technika [11, 47, 48, 49]

A mátrixizolációs technika kialakulását az 1940-es években Gilbert Lewis alapozta meg. Lewis különböző összetételű elegyekben végzett spektroszkópai vizsgálatokat. Az általa alkalmazott elegyek egyike, az EPA, dietilétert, izopentánt és abszolút etilalkoholt tartalmazott 5:5:2 térfogatarányban (ezen összetevőkre utal az E₅P₅A₂, röviden EPA elnevezés). Az EPA a vizsgálatok $T = 80$ K hőmérsékletén jó optikai tulajdonságokkal rendelkezett, üvegesen fagyott ki. [50] A mátrixizolációs technika kialakulásának következő lépése George C. Pimentel nevéhez köthető. Pimentel az 1950-es években munkatársaival nemesgázok felhasználásával készített mátrixokat, melyek inerteek voltak, alkalmazásukkal kevésbé stabil részecskék is megfigyelhetővé váltak. A nemesgázmátrixok transzparenssek, emiatt alkalmazhatók spektroszkópai módszerekkel csatoltan is. [51, 52]

A mátrixizolációs technika központi lépése a mátrix elkészítése. A minta kis részletét elpárologtatva gázfázisban elkeverhető nagy mennyiségű, feleslegben lévő mátrixanyaggal. Az

így kialakított keverék elvezethető, majd egy hideg (mindössze néhány kelvin hőmérsékletű) hordozóra lekondenzáltatható. A gyors kifagyással kialakuló mátrixban megfelelő keverési arányt alkalmazva a vizsgált részecskék szinte teljesen izoláltan helyezkednek el (kb. 99%-os izoláció érhető el 1:1000 hígítás mellett [53]), így köztük nem jönnek létre intermolekuláris kölcsönhatások. A mátrix szerkezetét mutatja a 3.1. ábra az egymástól szeparáltan elhelyezkedő részecskékkal.



3.1. ábra. A mátrix a benne szeparáltan elhelyezkedő mintamolekulákkal.

A mátrixizolációs technika előnye, hogy a kis mértékű intermolekuláris kölcsönhatások miatt a spektrumokban az egyes sávok élesek, a segítségével jó spektrális felbontás érhető el. A mátrix üregeiben a kis méretű molekulákat leszámítva (pl. hidrogén, víz, ammónia, metán) gátolt a részecskék forgása, emiatt forgási átmenetek nem jelennek meg a spektrumban, csak a rezgési átmenetek láthatók. Ez a két említett tényező megkönnyíti az egyes spektrumok értelmezését, a részecskék azonosítását a kísérletek során.

A mátrixizolációs technika hátránya, hogy a valóságban a minta részecskéi nem teljesen mentesek a kölcsönhatásoktól, emiatt a sávok eltolódnak a gázfázisban felvett spektrum sávjaihoz képest. Ezt a jelenséget mátrix eltolódásnak (matrix shift) nevezik. A technika egy további hátránya, hogy a minta részecskéi nemcsak egy, hanem többféle orientációban is elhelyezkedhetnek a mátrix üregeiben. A más és más pozíció miatt a részecskék más és más kölcsönhatásba lépnek a mátrix anyagával, emiatt a spektrumvonalak felhasadhatnak. A felhasadást üregfelhasadásnak (site splitting) nevezik. Végül szintén nehézséget okoz, hogy ha molekulákat *in situ*, pl. fotolízissel generálunk, akkor a termékek nem távolodnak el a merev

nemesgázmátrixban. Kevésbé reaktív molekuláknál ekkor molekulakomplexek képződnek, míg a reaktív gyökök rekombinálódhatnak. Ezt nevezzük üregeffektusnak.

A fenti problémák nagy részét el lehet kerülni, ha mátrixként szilárd *para*-H₂-t használunk. A H₂-molekulának két magspin izomere létezik: az *orto*-H₂-molekulákban a két proton magspinje paralel, míg a *para*-H₂-molekulában antiparalel egymáshoz képest. Az *orto*-H₂ és a *para*-H₂-molekulák aránya hőmérsékletfüggő, szobahőmérsékleten az *orto*-H₂ : *para*-H₂ arány kb. 3:1 (mivel az *orto*-H₂ háromszorosan degenerált). A *para*-H₂ aránya a hidrogéngázban különböző eljárásokkal növelhető. A *para*-H₂ izomer aránya alacsony hőmérsékleten (hőmérséklettől függően) akár közel 100% is lehet, de alacsony hőmérsékleten az egyensúly beállása rengeteg időt igényel. Az egyensúly kialakulása katalizátor (Fe₂O₃) segítségével felgyorsítható. A H-atommal lejátszódó reakciók jól vizsgálhatók *para*-H₂ mátrixizolációs technika segítségével.

A *para*-H₂ mátrixizolációs technika számos előnnyel rendelkezik a nemesgáz mátrixokban végzett kísérletekhez képest. A *para*-H₂ mátrixban a szomszédos *para*-H₂-molekulák távolsága kb. megegyezik a *para*-H₂ zérusponi rácsrezgésének amplitúdójával, benne a *para*-H₂-molekulák képesek elmozdulni, a mátrix lágynak tekinthető. E jelenség miatt a szilárd *para*-H₂-t kvantumkristálynak nevezik. [54] Emiatt a *para*-H₂ mátrixokra nem jellemzőek az állandó szerkezetű üregek, ritkán figyelhető meg üregfelhasadás. A *para*-H₂ mátrixban a minta részecskéi és a mátrix között kicsi a kölcsönhatás mértéke, emiatt a mátrixeltolódás mértéke is kicsi.

A kvantumos jelenségeket mutató *para*-H₂ mátrix további előnye, hogy nem jellemző rá az üregeffektus. A reakciók, pl. *in situ* fotolitikus bomlás során keletkező részecskék nem maradnak együtt egy mátrixüregben, hanem elmozdulnak, így a különböző folyamatok termékei nem lépnek egymással újabb reakcióba. Emiatt a *para*-H₂ mátrixban reaktív specieszek (pl. atomok, szabad gyökök) akár *in situ* fotolízissel is előállíthatók, csapdázhatók és vizsgálhatók.

A *para*-H₂ mátrixizolációs technika egyik hátránya, hogy a mátrix üregeiben a részecskék forgása kevésbé gátolt, mint nemesgázmátrixokban, emiatt a rezgési átmenetek mellett forgási átmenetek is megjelenhetnek a spektrumokban. A technika egy másik hátránya, hogy a vizsgálatok hőmérséklete ($T < 4$ K) alacsonyabb, mint a sűrű molekulafelhők átlagos hőmérséklete ($T = 10\text{--}20$ K). A módszer egy további hátránya, hogy maga a *para*-H₂ mátrix nem tipikus asztrofizikai környezet. Ezzel együtt a sűrű molekulafelhőkben lejátszódó kémiai reakciók modellezése sok esetben megfelelő lehet, mivel a $T = 3$ K-en, apoláris környezetben

végbemenő reakciók várhatóan $T = 10$ K hőmérsékleten, poláris környezetben is lejátszódhatnak, de természetesen eltérő sebességgel. [55] Az asztrofizikai szempontból érdekes reakciók közül különösen jól lehet vizsgálni *para*-H₂ mátrixban a H-atommal lejátszódó kémiai reakciókat.

3.2. A H-atom reakcióinak vizsgálata mátrixizolációs technikával

A *para*-H₂ mátrixokban a H-atom létrehozása több lépésben, fotolízissel lehetséges. Ha a *para*-H₂ mátrixban a minta molekulái mellett Cl₂-molekulák is csapdázódnak, akkor a mátrixot $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fénnel besugározva a Cl₂-molekulák fotolizálhatók, Cl-atomok alakulnak ki. A Cl₂-molekulából keletkező két Cl-atom egymással nem lép reakcióba, mivel a *para*-H₂ mátrixra a 3.1. fejezetben leírtak szerint nem jellemző az üregeffektus. [56] A *para*-H₂-molekulák kombinációs rezgései, amelyek a szilárd kristályban IR aktívak, $\lambda = 2217$ nm hullámhosszú IR fénnel gerjeszthetők. A mátrixban a Cl-atomok ekkor reakcióba lépnek a gerjesztett *para*-H₂-molekulákkal, így H-atomok jönnek létre a mátrixban. [57] A H-atomok és a minta részecskéi között lejátszódó reakciók vizsgálata előtt minden esetben ellenőrizni kell, hogy a minta molekulái nem bomlanak-e a Cl-atomok előállítására alkalmazott $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fénnel történő besugárzás hatására.

A *para*-H₂ mátrixban a H-atomok gyorsan diffundálnak. Ennek oka, hogy nem egy H-atom vándorol végig a mátrixon, hanem kicserélődési reakciókon keresztül „adódik tovább” a *para*-H₂-molekulák között. A folyamat hasonló a H⁺-ionok folyékony vízben való mozgásához. A $H + \textit{para}\text{-H}_2 = \textit{para}\text{-H}_2 + H$ reakciónak ugyan van gátja, de a reakció alagúteffektus miatt $T = 3$ K-en is hatékonyan megy végbe, ezért a diffúziókat ezt a módját az irodalomban kvantumdiffúzióknak nevezik. [58, 59]

A H-atomok reaktívak, könnyen reagálhatnak más részecskékkel a mátrix alacsony hőmérsékletén. A *para*-H₂ mátrixban végbemenő reakciók közé tartozik a molekulák hidrogéneződése vagy dehidrogéneződése. Ezek a folyamatok sötét molekulafelhőkben fontosak, modellezésük jelentős az asztrokémiai kutatások szempontjából.

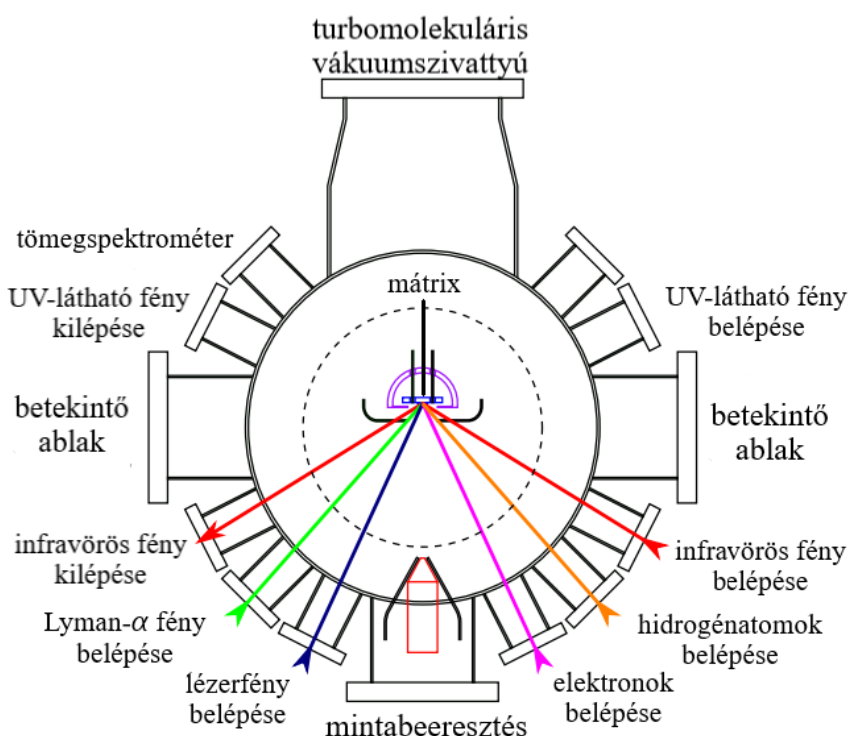
4. A mérések során használt kísérleti berendezés

Az elvégzett kísérletek során először *para*-H₂-t állítottunk elő, majd a prekursorokat (1,2,5-oxadiazolt, illetve formaldoximot) tartalmazó mátrixot készítettük el a VIZSLA (Versatile Ice Zigzag Sublimation Setup for Laboratory Astrochemistry) nevű berendezés segítségével. Ezt követően egy lézeregyüttesből származó lézerfény segítségével indítottuk be a H-atomokkal történő reakciókat, illetve a lézerfény segítségével fotolizáltuk a minta molekuláit. A kísérletek ideje alatt a mátrixban végbement kémiai változásokat egy Fourier-transzformációs IR spektrométerrel detektáltuk.

4.1. VIZSLA [60]

A VIZSLA berendezés alacsony ($T = 3,1$ K-es) hőmérsékletű *para*-H₂-ben, illetve asztrofizikai szempontból releváns összetételű jegekben végbemenő asztrokémiai és asztrofizikai folyamatok modellezésére alkalmas. A kísérleteink során a berendezést *para*-H₂-mátrixok vizsgálatára használtuk, *para*-H₂ mátrixizolációs technika segítségével modelleztük az alacsony hőmérsékleten végbemenő kémiai folyamatokat.

A berendezés központi része az ultranagy vákuumterű ($p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) kamra. A kísérletek során a mátrix a kamrában elhelyezkedő aranybevonatú ezüsthordozón fagyasztható ki. A kamrában az alacsony nyomást rotációs vákuumszivattyúk és turbomolekuláris vákuumszivattyúk biztosítják. A kamrán a turbomolekuláris vákuumszivattyú csatlakozásán kívül 13 további vákuumnyílás található. Három nyílás mérete nagyobb, ezek egyikén a mintabeeresztő található, a két másik pedig egy-egy olyan ablak a fej két oldalán, ami a betekintést teszi lehetővé. A tíz kisebb méretű nyílás a kémiai és analitikai vizsgálatokat teszi lehetővé. Ezeken keresztül vizsgálható IR spektroszkópia, UV-Vis spektroszkópia, tömegspektrometria segítségével a leválasztott minta. Más nyílásokon keresztül a minta lézerfényvel, a hidrogén Lyman- α fényével való besugárzása, elektronokkal és H-atomokkal való bombázása lehetséges. A kamra keresztmetszeti képét mutatja a 4.1. ábra.



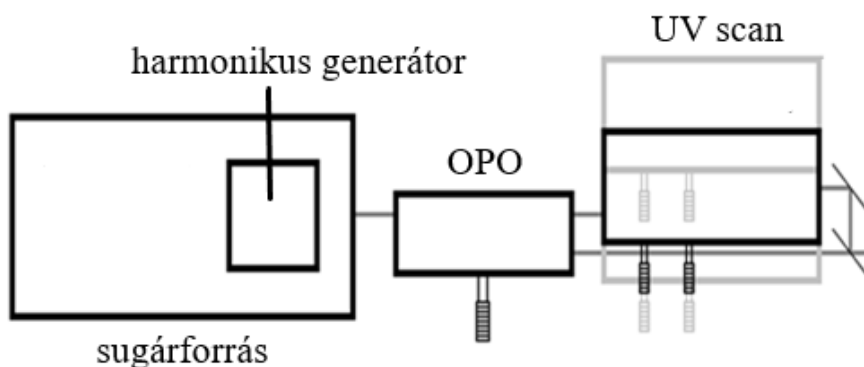
4.1. ábra. A VIZSLA mérőfejének keresztmetszeti képe. (Kép forrása: [60])

A kísérletek során *para*-H₂-mátrixban választottuk le a minta részecskéit. A *para*-H₂ előállítása $T = 13,9$ K-en történt. Ezt az alacsony hőmérsékleteket egy Sumitomo RDK-415D2 kriosztát biztosítja. Miután a *normál*-H₂ egy gázpalackból rozsdamentes acélkapillárisokon át bejut a *para*-H₂-konverterbe, egy porózus Fe₂O₃ katalizátorral töltött rézvezetéken halad át. A katalizátor szemcséin játszódik le az *orto*-H₂ → *para*-H₂ konverzió. Ezt követően a *para*-H₂ egy rézcsövön keresztül egy gyűjtőlombikba jut. (A rozsdamentes acélcsövek felszínén kis mennyiségben, de jelen lehet Fe₂O₃, ami szobahőmérsékleten katalizálná a *para*-H₂ → *orto*-H₂ visszaalakulást, emiatt van szükség a *para*-H₂ lombikba gyűjtése során rézcsövek használatára.)

A kísérletek során használt prekursorok egy mintatartóban helyezhetők el. A szilárd halmazállapotú minta (a formaldoxim trimerének a HCl komplexe) egy olyan fűthető kvarc mintatartóba tehető, amely közvetlenül kapcsolódik a vákuumkamrához. A folyékony minta (az 1,2,5-oxadiazol) mintatartója közvetlenül felszerelhető egy vákuumrendszerre, amelyben elkeverhető az előzetesen összegyűjtött *para*-H₂-nel. A minták részecskéi a *para*-H₂-nel és egy gázpalackból származó klórgázzal együttesen leválaszthatók. Ideális esetben a leválasztott mátrixban a *para*-H₂ : Cl₂ arálynak 1:800–1:2000 közé kell esnie. Ha ennél nagyobb a Cl₂ aránya, akkor a fotolízis során ledobódhat vagy tönkremehet a mátrix, kisebb koncentráció esetében pedig kevesebb H-atom állítható elő. A gázok vákuumtérbe való beeresztése során az áramlásuk állandó sebességét finoman állítható tűszelepek biztosítják.

4.2. A lézeregyüttes

A lézerfényrel történő besugárzásokhoz egy Spectra Physics Quanta Ray LAB 150-10 Nd:YAG lézert használtunk. [61] A sugárforrásból a $\lambda = 355$ nm hullámhosszú fény az optikai parametrikus oszcillátorra, az OPO-ra jutott. [62] Az OPO a beérkező fotonokat két fotonra bontotta úgy, hogy a keletkező fotonok energiájának összege megegyezett a beérkező foton energiájával. A keletkező fotonok közül az egyik a látható, a másik az infravörös sugárzás energiatartományába esik. Az OPO után alkalmazott UV-scan egy nemlineáris optikai egység, amelynek segítségével a látható vagy az infravörös fény fotonenergiája igény szerint duplázható. Ennek megfelelően a lézeregyüttes $\lambda = 213$ és 2800 nm között bármilyen hullámhosszú sugárzás előállítható. A beállított hullámhosszú fény fotonjai optikai elemek segítségével jutottak a VIZSLA vákuumkamrájába, a leválasztott mátrixra. A kísérletek során használt lézeregyüttes felépítését mutatja a 4.2. ábra.



4.2. ábra. A kísérletek során használt lézeregyüttes. [62]

4.3. Az IR spektrométer

A kísérletek során az IR spektroszkópiai vizsgálatokat egy Bruker Invenio-R FT-IR (Fourier-transzformációs IR) típusú készülék tette lehetővé. A spektrométerben egy SiC globár izzó a fényforrás, a kísérletek során a detektor folyékony nitrogénnel hűtött félvezető MCT (higany-kadmium-tellurid) detektor volt. [61] A spektrumokat abszorpciós-reflexiós módban vettük fel az aranyozott ezüsthordozóra kifagyasztott mátrixról. A spektrométer vezérlését, illetve az IR spektrumok felvételét az OPUS program tette lehetővé.

5. A mérések kivitelezése

A kísérletek megkezdéseként a prekursorokat elhelyeztük a mintatartókban: az 1,2,5-oxadiazolt (amelynek előállítása egy korábbi kísérlethez történt [9]) a vákuumrendszerhez csatlakozó üveg mintatartóban, a formaldoxim trimer hidrogén-klorid-komplexet (Aldrich, 98%) pedig a vákuum kamrához csatlakozó kvarc mintatartóban. Ezt követően a mátrixizolációs berendezés belső terében egy rotációs vákuumszivattyú és egy turbomolekuláris vákuumszivattyú segítségével nagyvákuumot ($p < 10^{-8}$ mbar), valamint két kriosztát segítségével alacsony hőmérsékletet ($T \approx 3,1$ ill. 10 K) hoztunk létre. A nagyvákuum és a kb. $T \approx 10$ K hőmérséklet kialakulása nagyjából egy éjszakányi időt, a $T = 3,1$ K hőmérséklet kialakulása kb. 1,5 órát vett igénybe.

A kísérletek elején a *normál*-H₂ $\rightarrow$ *para*-H₂ konverzióhoz használt kriosztátot ezután $T = 13,9$ K-re állítottuk be. Miután beállt a hőmérséklet, a konverter segítségével *para*-H₂-t állítottunk elő. A keletkező *para*-H₂-t egy, a vákuumrendszerhez csatlakozó lombikban gyűjtöttük össze.

Miután az aranybevonatú ezüsthordozó lehűlt $T = 3,1$ K-re, felvettünk az OPUS program segítségével egy közeli infravörös (NIR) és egy középső infravörös (MIR) háttér-spektrumot $0,5\text{ cm}^{-1}$ felbontással. Ezt követően leválasztottuk a mátrixot a hordozóra. Ehhez az 1,2,5-oxadiazol esetén a mintát a VIZSLA készülék gázmintakeverő vákuumrendszerében elegyítettük az előzetesen összegyűjtött *para*-H₂-nel (a keverés ideje kb. $t = 1,5$ óra volt, a prekursor : *para*-H₂ arány kb. 1:2300 volt), majd ezt a keveréket kifagyasztottuk a meghatározott mennyiségű (lásd lent) klórgázzal együtt a hordozóra. A formaldoxim esetén a prekuzort $T = 39,5$ °C-on elpárolagtattuk, majd a gázfázisú formaldoximet az előzetesen beállított arányú *para*-H₂ : Cl₂ gázeleggyel együtt fagyasztottuk ki, a formaldoxim és a gázelegy közvetlenül a kifagyás előtt keveredett el. A mátrixban a Cl₂ : *para*-H₂ arány minden esetben kb. 1:500–1:1000 volt. A mátrix leválasztása minden kísérletben kb. $t = 2,5$ – $3,5$ órát vett igénybe.

A mátrix elkészítését követően felvettünk egy-egy NIR és MIR spektrumot a mátrixról. A kísérletek során végbement kémiai változásokat MIR spektroszkópiai vizsgálatokkal követtük nyomon. A NIR spektrumok az *orto*-H₂ szennyezés ellenőrzésére voltak alkalmasak, azaz detektálható lett volna, ha az *orto*-H₂ $\rightarrow$ *para*-H₂ konverzió nem játszódott volna le a megfelelő mértékben. (A berendezéssel kb. 0,000490 *orto*-H₂ : *para*-H₂ arány érhető el [60].)

A mátrix leválasztása után a 4.2. fejezetben bemutatott lézeregyüttesből származó fény segítségével sugároztuk be a mintát.

Az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletek során először $t = 3,5$ órán keresztül $\lambda = 220$ nm hullámhosszú fénnel fotolizáltuk a *para*-H₂-ben kifagyasztott prekuzort azért, hogy [H, C, N, O] izomereket alakítsunk ki a mátrixban. [9] Ezután a mintát $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fénnel ($t = 90$ – 100 perc), majd $\lambda = 2217$ nm hullámhosszú IR fénnel ($t = 80$ – 100 perc) sugároztuk be, így hoztunk létre H-atomokat a mátrixban a 3.2. fejezetben bemutatott folyamatok szerint. (A H-atomos kísérletek elvégzése előtt megbizonyosodtunk arról, hogy a Cl-atomok előállításához használt $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fény nem bontja a vizsgált [H, C, N, O] részecskéket. Ezekhez az előkísérletekhez Cl₂ nélkül fagyasztottuk ki az 1,2,5-oxadiazol mintát és ugyanolyan hosszan fotolizáltuk $\lambda = 220$, majd 365 nm-en, mint ahogy azt a H-atomos kísérletekben tettük). A két különböző hullámhosszon végzett besugárzás időtartamát minden esetben a keletkezett Cl-atomok és a keletkezett HCl-molekulák mennyisége alapján határoztuk meg. A kísérletek során a felvett spektrumok segítségével követtük nyomon ezen részecskék mennyiségének időbeli változását, ehhez az UV fotolízis ideje alatt NIR, az IR fotolízis ideje alatt MIR spektrumokat vettünk fel a mátrixról (amiatt, mert a Cl-atomoknak $\nu = 5095$ cm⁻¹, a HCl-molekulának $\nu = 2894$ cm⁻¹ hullámszámnál van sávja a spektrumokban).

A formaldoximmal végzett vizsgálatok előtt az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletekhez hasonlóan megbizonyosodtunk arról, hogy a $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fény nem bontja a vizsgált részecskéket. A kísérletek során a mátrix leválasztását követően a mintát először $\lambda = 365$ nm hullámhosszú UV fénnel ($t = 60$ – 90 perc), majd $\lambda = 2217$ nm hullámhosszú IR fénnel ($t = 70$ – 110 perc) sugároztuk be. Ebben az esetben is NIR, illetve MIR spektrumok segítségével követtük nyomon a Cl-atomok és a HCl-molekulák mennyiségének időbeli változását a kísérletek során. A kísérleteket másodlagos fotolízissel fejeztünk be. Ennek az volt a célja, hogy segítse a reakció során képződött molekulák azonosítását. A H-atommal lejátszódó reakcióban keletkező termékek ugyanis más és más hullámhosszon bomolhatnak el, így az IR spektrumokban a sávokat csoportosítani lehet ezen kísérletek alapján. A másodlagos fotolízisek során $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fénnel végeztünk besugárzást, minden esetben $t = 30$ percen keresztül. Az UV fénnel végzett fotolízisek során folyamatosan ($t = 5$ perces időközönként), valamint minden fotolízist követően felvettünk egy-egy MIR spektrumot a mátrixról.

A fotolízisek befejezését követően felvettünk még egy-egy MIR és NIR spektrumot a mátrixról. A mérések után a kísérletet a kriosztátok, illetve a vákuumszivattyúk kikapcsolásával állítottuk le.

6. Kvantumkémiai számítások

Ahhoz, hogy a kapott kísérleti eredményeket értelmezni tudjam, kvantumkémiai számításokat végeztem. A Gaussian programcsomaggal végzett kvantumkémiai számítások során optimalám azon részecskék szerkezetét, amelyek kialakulása a kísérletek során előzetesen várható volt irodalmi adatok, valamint kémiai megfontolások alapján (2.2-2.3. fejezet). A részecskék szerkezetének optimalása mellett anharmonikus rezgési frekvenciáikat is meghatároztam a hozzájuk tartozó intenzitásértékekkel. A geometriaoptimalást és az anharmonikus rezgési számításokat DFT-módszerrel, B3LYP-funkcionállal, cc-pVTZ-bázison végeztem el. A [H, C, N] és [H, C, N, O] izomerek, a formaldoxim, valamint egyszeresen hidrogénezett és egyszeresen dehidrogénezett származékaik általam számított elméleti rezgési frekvenciaértékeit és azok normált intenzitásértékeit a 6.1.–6.7. táblázat tartalmazza.

6.1. táblázat. A HCN részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia,

$I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

HCN		CN		H ₂ CN		HCNH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3197,9	100	2128,1	100	2830,1	53	3068,7	8
2166,9	3			2793,2	1	2739,7	44
838,8	61			1696,1	2	1840,9	14
				1341,9	54	967,7	100
				976,7	100	893,4	3
				914,7	22	853,8	63

6.2. táblázat. A HNC részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

HNC		NC		H ₂ NC		HNCH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3414,2	100	2128,1	100	3084,2	3	3068,7	8
2072,4	25			3050,6	15	2739,4	44
828,9	47			1602,9	19	1840,8	14
				1413,8	3	967,5	100
				1011,4	0,1	893,4	3
				733,8	100	853,9	63

6.3. táblázat. A HCNO részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

HCNO		CNO		H ₂ CNO		HCNHO		transz-HCNOH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3330,0	56	1889,6	28	3101,7	1	3151,6	1	3581,9	57
2247,0	100	1181,6	100	2977,3	2	3056,7	7	3073,5	3
1288,8	32			1696,4	100	1516,6	17	1746,6	12
				1448,4	0,4	1386,1	45	1204,1	100
				1221,4	21	1130,1	100	753,5	54
				1112,6	12	929,7	36	723,8	34
				809,3	34	924,2	65		
				682,3	0,005				

6.4. táblázat. A HNCO részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

HNCO		NCO		H ₂ NCO		HNCHO		transz-HNCOH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3507,4	22	1936,8	1	3512,0	18	3251,3	5	3602,7	43
2312,8	100	1677,5	100	3288,9	0,1	2887,6	100	3193,7	0,2
1283,0	0,1	1597,4	71	1827,9	100	1448,4	57	1844,7	81
758,1	28	1284,6	0,2	1567,0	16	1355,0	13	1193,9	100
665,1	1			1176,2	18	1175,3	22	1039,0	57
				1090,9	0,04	1039,0	90	842,6	62
				601,3	0,3	931,6	87	650,8	9

6.5. táblázat. A HOCN részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

HOCN		OCN		HOCHN		transz-HOCNH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3561,3	100	1936,8	1	3386,9	62	3384,7	13
2353,2	90	1677,5	100	3343,9	8	3342,6	4
1210,1	66	1597,4	71	1716,8	100	1717,2	100
1108,2	61	1284,6	0,1	1290,2	8	1291,0	8
				1091,7	26	1091,1	26
				964,5	81	964,8	81
				684,1	10	682,7	10

6.6. táblázat. A *transz*-H₂CNOH részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

H ₂ CNOH		H ₂ CNO		HCNOH		H ₂ CNHOH		H ₃ CNOH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3614,3	58	3101,7	1	3581,9	57	3604,4	17	3614,3	79
3069,5	5	2977,3	2	3073,5	3	3343,9	1	2969,1	23
2944,4	7	1696,4	100	1746,6	12	3149,6	3	2872,3	40
1666,8	4	1448,4	0,4	1204,1	100	3050,3	1	2849,9	26
1408,3	9	1221,4	21	753,5	54	1442,0	0,1	1438,0	0,2
1311,3	62	1112,6	12	723,8	34	1391,6	6	1420,0	10
1157,1	10	809,3	34			1282,0	25	1381,2	6
967,4	27	682,3	0,005			1206,4	4	1373,6	78
889,5	100					1064,4	11	1143,7	12
783,9	4					750,9	100	1024,5	100
						704,5	79	1009,0	5
								922,1	31

6.7. táblázat. A *cis*- H_2CNOH részecskének és származékainak elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciaértékei és intenzitásai. ν a rezgési frekvencia, $I_{\text{normált}}$ a normált intenzitás.

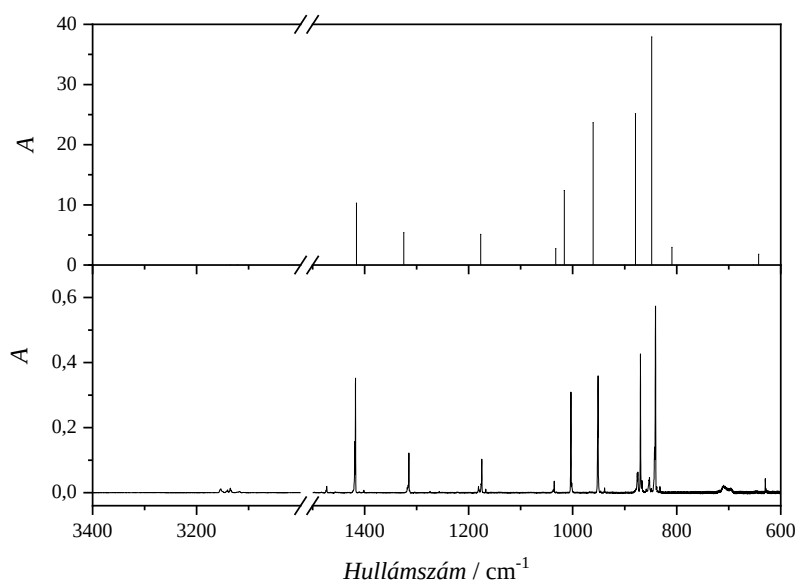
H_2CNOH		H_2CNO		HCNOH		H_2CNHOH		H_3CNOH	
ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$	ν / cm^{-1}	$I_{\text{normált}}$
3394,8	0,3	3101,7	1	3429,0	6	3421,1	12	3421,8	4
3058,2	5	2977,3	2	3038,7	2	3327,4	2	2974,7	25
2878,7	22	1696,4	100	1697,0	25	3115,4	5	2816,0	78
1638,8	25	1448,4	0,4	1329,0	34	3020,7	4	2784,3	49
1416,9	28	1221,4	21	991,0	8	1444,1	1	1431,8	2
1357,9	11	1112,6	12	758,1	100	1405,0	5	1428,1	13
1144,6	14	809,3	34			1329,5	20	1393,0	100
932,9	33	682,3	0,005			1211,5	0,3	1362,1	43
926,8	100					1107,8	13	1124,4	73
764,9	1					849,0	14	1067,2	31
						707,2	100	1002,9	0,4
								903,2	61

7. Az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletek

Ahhoz, hogy az egyes folyamatok során keletkezett részecskéket azonosítani tudjam, a kémiai reakciók előtt és után felvett MIR spektrumok felhasználásával minden esetben egy-egy különbségi spektrumot képeztem. Ehhez a fotolízisek után felvett spektrumokból kivontam a fotolízisek előtt felvett spektrumokat. A különbségi spektrumon az alapvonaltól lefelé, negatív intenzitású irányban álló sávok minden esetben azokhoz az anyagokhoz tartoznak, amelyek mennyisége csökkent a reakció során, az alapvonaltól felfelé, pozitív intenzitású irányban álló sávok ezzel szemben minden esetben a fotolízis termékeihez, az egyes reakciók során kialakult részecskékhez tartoznak. Ezt követően leolvastam a különbségi spektrumokról az egyes sávok maximumaihoz tartozó hullámszámértékeket, majd ezeket összehasonlítottam az elméleti úton számított anharmonikus rezgési frekvenciaértékekkel, így határoztam meg, hogy milyen részecskék alakultak ki az egyes reakciókban. Az elméleti és a mért frekvenciaértékek egymáshoz rendelésének helyességét a jelintenzitások relatív értékeinek összehasonlításával, valamint a relatív jelintenzitások időbeli változásával erősítettem meg.

7.1. Az 1,2,5-oxadiazol UV fotolízise

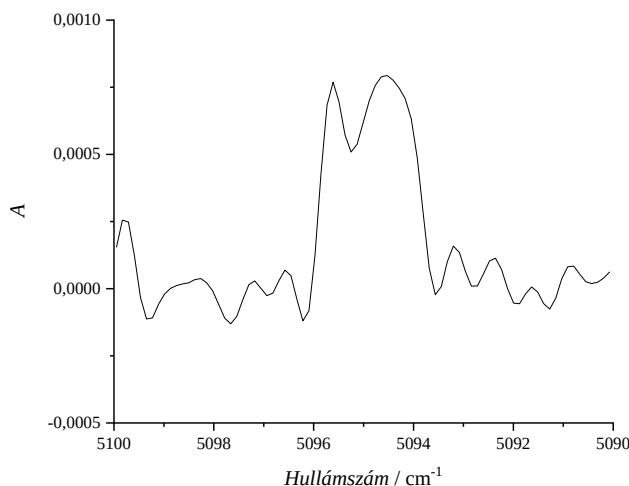
Az 1,2,5-oxadiazol elméleti úton számított és a *para*-H₂ mátrixban történt leválasztása után felvett spektrumát a 7.1. ábra mutatja.



7.1. ábra. Az 1,2,5-oxadiazol elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) IR spektruma (felső ábra) és a *para*-H₂ mátrixban való leválasztása után felvett IR spektruma (alsó ábra).

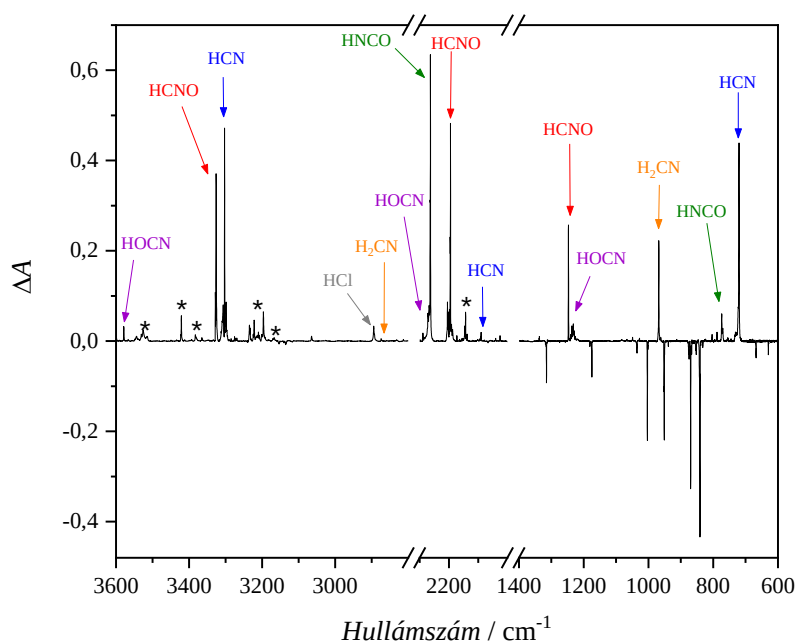
A kísérletek során az 1,2,5-oxadiazolt először $\lambda = 220$ nm hullámhosszú UV fénnel sugároztuk be. A kapott eredmények alapján a fotolízis termékei HCN, HCNO, HNCO és HOCN molekulák voltak. Ez jó egyezést mutatott az 1,2,5-oxadiazol 2.1. fejezetben bemutatott, argonmátrixban végzett fotolitikus bontásával. Míg argonmátrixban az említett részecskék komplexei alakultak ki, addig a *para*-H₂ mátrixra nem jellemző a 3.1. fejezetben említett üregeffektus. Emiatt *para*-H₂ mátrixban a fotolitikus bomlás termékei elmozdulnak, nem maradnak egy üregben, monomerekként vannak jelen a mátrixban.

Az UV fotolízis során az előzetesen várt monomereken kívül H₂CN részecskék is kialakultak. Ez utal arra, hogy kis mennyiségben, de létrejöttek H-atomok, amelyek reagálhattak a HCN molekulákkal. A $\lambda = 220$ nm hullámhosszú fotolízist követően kis mennyiségben HCl is detektálható volt a mátrixban, a Cl₂ molekulák egy része az UV fotolízis hatására Cl-atomokra disszociált, ezt a fotolízist követően felvett NIR spektrum is bizonyítja, a spektrum Cl-atomokra utaló sávját mutatja a 7.2. ábra. Mivel a sugárforrás csak minimális mértékben gerjesztette a *para*-H₂-molekulákat, ezért csak kis mennyiségben léptek reakcióba a Cl-atomokkal. Az így létrejött H-atomok a reaktív HCN-molekulákkal reagáltak, így jött létre a H₂CN-gyök a mátrixban. A H-atomok elvileg más részecskékkel is reakcióba léphettek, de erre utaló jeleket nem mutattak a felvett spektrumok, ehhez nagyobb mennyiségű H-atomra lett volna szükség.



7.2. ábra. A Cl-atomok sávja (5095 cm⁻¹) a $\lambda = 220$ nm-es UV fotolízist követően felvett NIR spektrumban.

Az UV fotolízishez tartozó különbségi spektrumot az egyes sávokhoz rendelt részecskékkel a 7.3. ábra mutatja.



7.3. ábra. Az 1,2,5-oxadiazol $\lambda = 220$ nm-es UV fotolízisének különbségi spektruma az azonosított részecskékkel. A csillaggal jelölt sávok nem a [H, C, N] izomerekhez, [H, C, N, O] izomerekhez és azok származékaihoz, hanem más anyagokhoz (vízzel, illetve hidrogén-kloriddal alkotott komplexekhez) tartoznak.

Az elméleti úton meghatározott, a korábbi kísérletek során nemesgázmátrixban mért, valamint az általunk *para*-H₂ mátrixban mért rezgési frekvenciaértékeket az elméleti úton számított és a mért, a különbségi spektrum sávjainak integráljaira számított normált intenzitásértékekkel a 7.1.–7.5. táblázat tartalmazza. [63, 64] A számított és a mért normált intenzitásértékek jó egyezése mutatta a sávok részecskékhez való hozzárendeléseinek helyességét.

7.1. táblázat. A HCN elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{kísérleti}}$ az irodalmi, nemesgázmátrixban mért rezgési frekvenciaérték [63], $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

HCN					
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{kísérleti}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
3197,9	100	3305	3302,8	50	ν_1
2166,9	3	2117	2090,1	3	ν_2
		2093			
838,8	61	721	720,4	100	ν_3

7.2. táblázat. A HCNO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{kísérleti}}$ az irodalmi, nemesgázmátrixban mért rezgési frekvenciaérték [64], $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

HCNO					
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{kísérleti}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
3330,0	56	3317	3325,9	96	ν_1
2247,0	100	2193	2194,7	100	ν_2
1288,8	32	1244	1247,2	43	ν_3

7.3. táblázat. A HNCO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{kísérleti}}$ az irodalmi, nemesgázmátrixban mért rezgési frekvenciaérték [64], $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

HNCO					
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{kísérleti}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vasszignáció
665,1	1	574	-	-	ν_1
3507,4	22	3517	-	-	ν_2
		3506			
2312,8	100	2259	2263,2	100	ν_3
1283,0	0,1	1315	-	-	ν_4
758,1	28	770	773,9	12	ν_5

7.4. táblázat. A HOCN elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{kísérleti}}$ az irodalmi, nemesgázmátrixban mért rezgési frekvenciaérték [64], $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

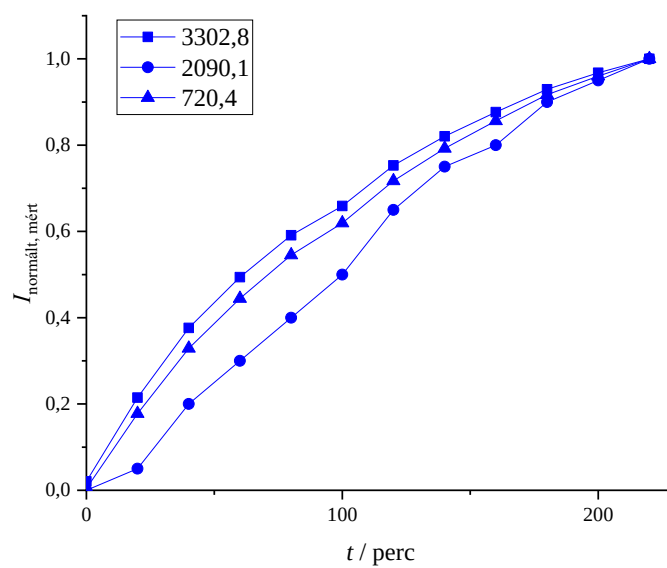
HOCN					
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{kísérleti}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vasszignáció
3561,3	100	3570	3567,3	27	ν_1
2353,2	90	2286	2289,0	100	ν_2
1210,1	66	1228	1232,2	90	ν_3
1108,2	61	1081	-	-	ν_4

7.5. táblázat. A H_2CN elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

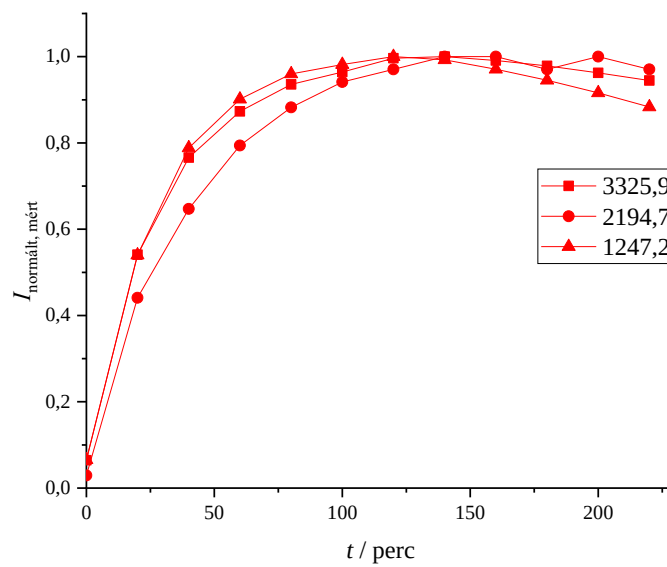
$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke. A csillaggal jelölt sáv az 1,2,5-oxadiazol prekursor sávjai ($\nu = 840\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ között) miatt nem látszik a spektrumban.

H_2CN				
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
2830,1	53	2874,1	1	ν_1
2793,2	1	-	-	ν_2
1696,1	2	-	-	ν_3
1341,9	54	-	-	ν_4
914,7	22	-*	-*	ν_5
976,7	100	968,4	100	ν_6

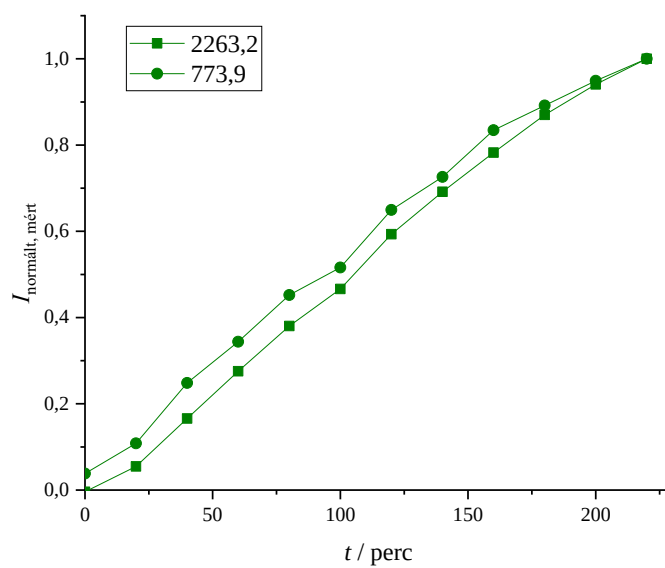
Az UV fotolízis kezdete előtt, a besugárzás során adott időközönként és a fotolízis után felvett minden spektrum minden sávjának intenzitásértékét meghatároztam a sávok alatti területek kiintegrálásával, majd minden egyes sávra az így kapott intenzitás-adatsorokat normáltam. Így minden sávra idő-jelintenzitás adatpárokat kaptam. Az Origin program segítségével ábrázoltam a kapott normált intenzitásértékeket az idő függvényében minden azonosított anyag minden sávjára. A kapott grafikonokat a 7.4.-7.8. *ábra* mutatja.



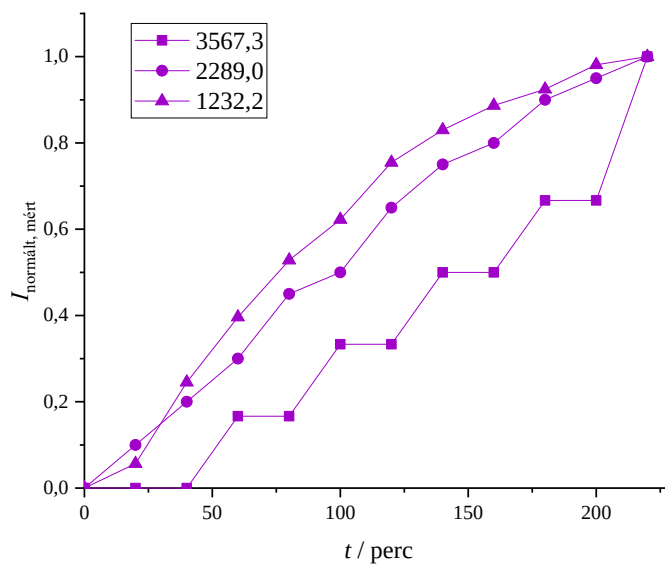
7.4. ábra. A HCN részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 220$ nm-es UV fotolízis során.



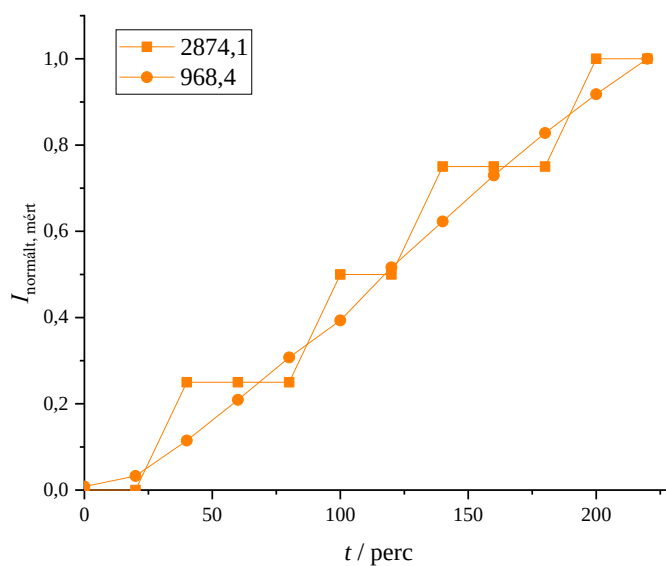
7.5. ábra. A HCNO részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 220$ nm-es UV fotolízis során.



7.6. ábra. A HNCO részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 220 \text{ nm}$ -es UV fotolízis során.



7.7. ábra. A HOCN részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 220 \text{ nm}$ -es UV fotolízis során.

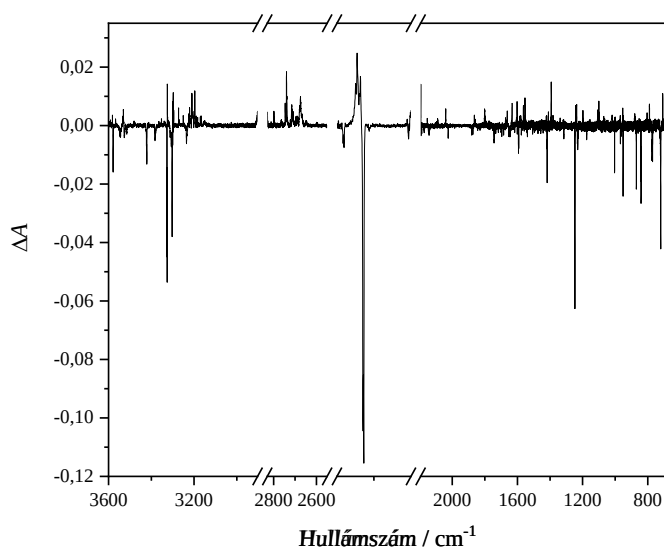


7.8. ábra. A H_2CN részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 220 \text{ nm}$ -es UV fotolízis során.

Az elkészített grafikonok mutatják, hogy az azonos részecskékhez rendelt sávok intenzitása az UV fotolízis ideje alatt azonos módon változott. Ezek alapján valóban azonos specieszekhez tartoznak, a görbék megerősítették a hozzárendelések helyességét.

7.2. H-atommal lejátszódott reakciók

Az UV fotolízist követően nagy mennyiségű H-atomot hoztunk létre a mátrixban. A H-atommal lejátszódott reakció különbségi spektrumát a 7.9. ábra mutatja.



7.9. ábra. A $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrum, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrum.

A H-atom és az UV fotolízis során keletkezett termékek között végbement reakciók során csökkent a HCN, a HCNO és a HNCO molekulák mennyisége, a reakció során H_2CN , H_2CNO és *transz*-HCNOH részecskék jöttek létre. A csak a H-atomos reakció után létrejött anyagok (amelyek az UV fotolízis során nem alakultak ki), azaz a H_2CNO és a *transz*-HCNOH elméleti úton számított rezgési frekvenciaértékeit, a korábbi kísérletek során nemesgázmátrixban mért, valamint az általunk *para*- H_2 mátrixban mért rezgési frekvenciaértékeit a hozzájuk tartozó normált elméleti és mért intenzitásértékekkel a 7.6.-7.7. táblázat tartalmazza. [65] A számított és mért normált intenzitásértékek jó egyezése a sávok hozzárendelésének helyességére utal.

7.6. táblázat. A H_2CNO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

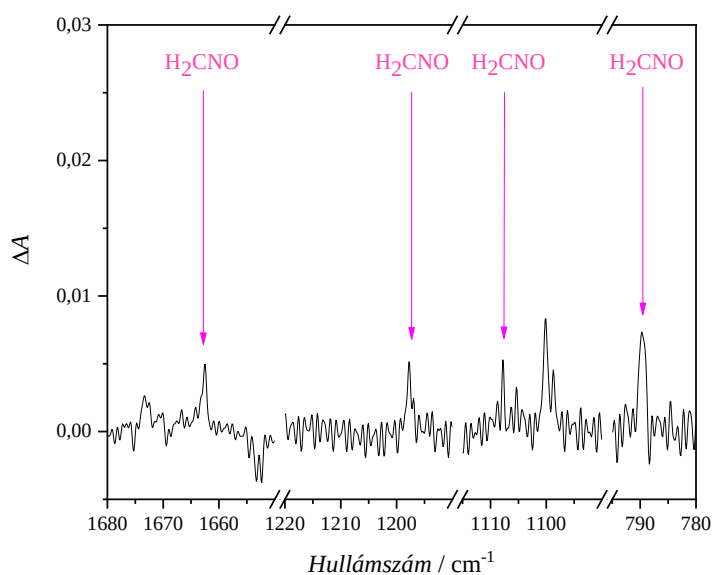
$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{kísérleti}}$ az irodalmi, nemesgázmátrixban mért rezgési frekvenciaérték [65], $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

H_2CNO					
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{kísérleti}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
3101,7	1	-	-	-	ν_1
2977,3	2	-	-	-	ν_2
1696,4	100	1664	1662,8	50	ν_3
1448,4	0,4	-	-	-	ν_4
1221,4	21	1197	1197,7	100	ν_5
1112,6	12	1106	1108,0	13	ν_6
809,3	34	793	789,6	100	ν_7
682,3	0,005	-	-	-	ν_8

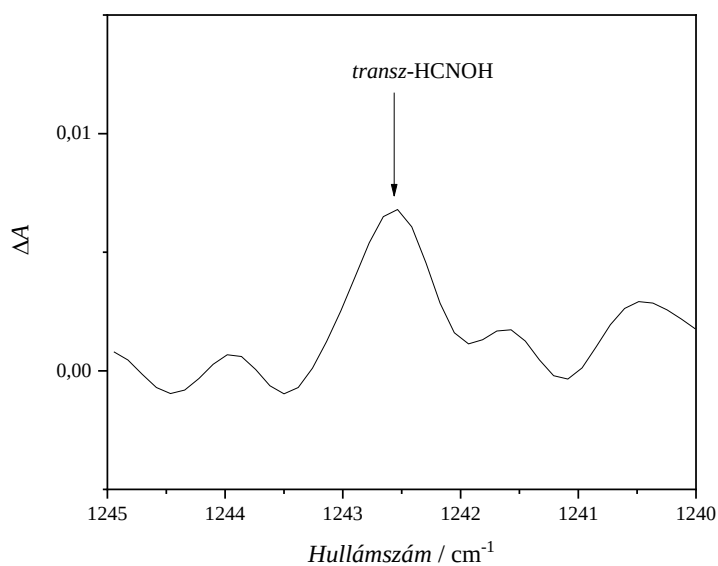
7.7. táblázat. A *transz*-HCNOH elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások. $\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

<i>transz</i>-HCNOH				
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
3581,9	57	-	-	ν_1
3073,5	3	-	-	ν_2
1746,6	12	-	-	ν_3
1204,1	100	1242,4	100	ν_4
753,5	54	-	-	ν_5
723,8	34	-	-	ν_6

Az egyes részecskék sávjait a H-atommal való reakció különbségi spektrumán a 7.10-7.11. ábra mutatja.



7.10. ábra. A H_2CNO sávjai a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.



7.11. ábra. A *transz*-HCNOH sávja a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.

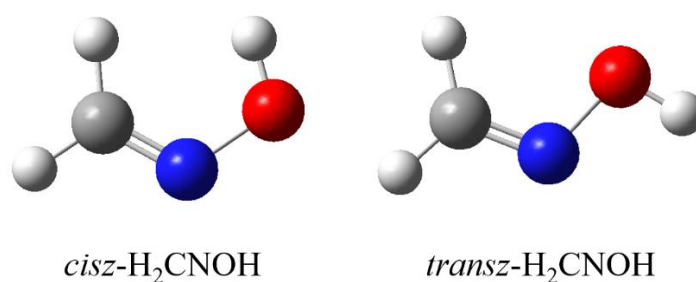
A magasabb zajszint miatt a H-atommal lejátszódott reakció esetén az egyes sávok hozzárendelésének helyességét a sávok kiintegrálásával kapott mért jelintenzitásértékek időbeli változásai nem erősítették meg egyértelműen, de nem is cáfolták azokat.

8. A formaldoximmal végzett kísérletek

A formaldoximmal végzett kísérletek során kialakult részecskéket az 1,2,5-oxadiazollal végezett mérésekkel azonos módon azonosítottam. Ebben az esetben is leolvastam a különbségi spektrum sávjainak maximumaihoz tartozó hullámszámértékeket, majd ezeket összehasonlítottam az elméleti úton számított rezgési frekvenciaértékekkel. A hozzárendelések helyességét ebben az esetben is az egyes sávok relatív intenzitásértékei, illetve az intenzitásértékek időbeli változásai alapján ellenőriztem.

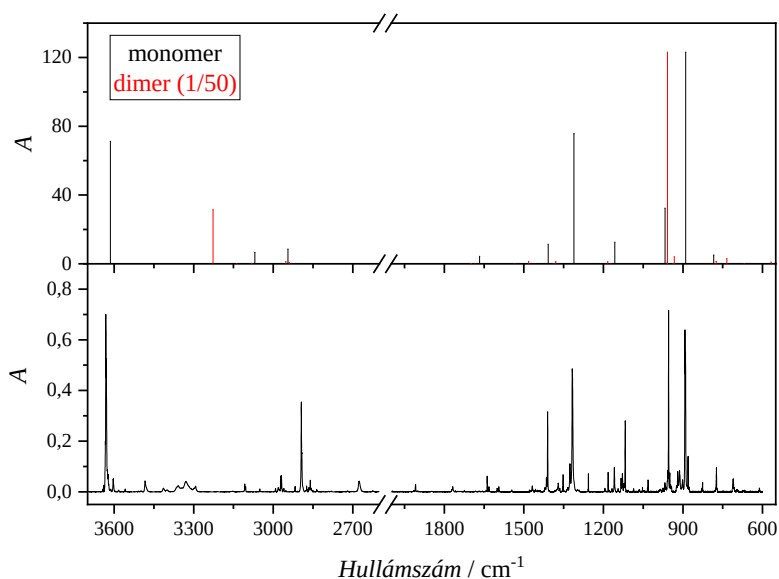
8.1. H-atommal lejátszódott reakciók

A formaldoximnak 2 izomere létezik, a *cisz*-H₂CNOH és a *transz*-H₂CNOH. A két izomer szerkezetét mutatja a 8.1. ábra.



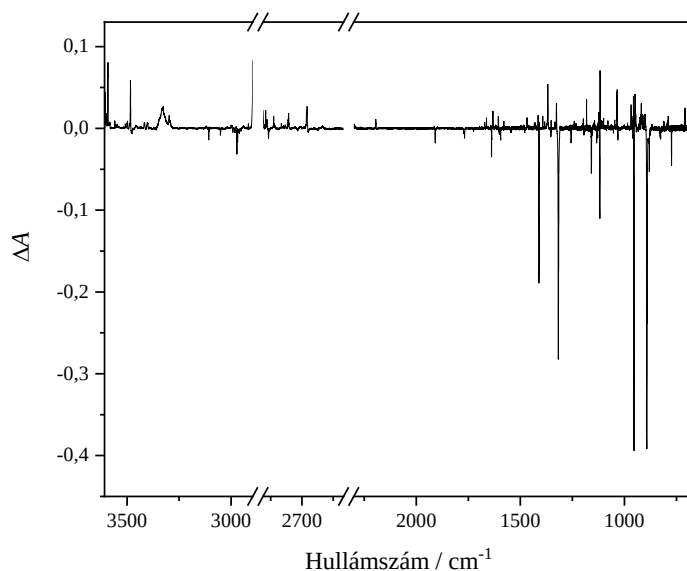
8.1. ábra. A formaldoxim 2 izomerének szerkezete (B3LYP/cc-pVTZ).

Azt, hogy a prekursorban melyik izomer volt jelen, a két izomerre elméleti úton kapott rezgési frekvenciaértékek alapján határoztam meg. Eszerint a mátrixban *transz*-H₂CNOH részecskék fagytak ki. A prekursor a formaldoxim trimer formáját tartalmazta, ezért a monomer mellett a kifagyasztást követően a formaldoxim dimer formája is jelen volt a mátrixban. A *transz*-H₂CNOH monomerére és dimerére elméleti úton számított és a *para*-H₂ mátrixban történt leválasztása után felvett spektrumát a 8.2. ábra mutatja. A 8.2. ábrán a mért spektrumhoz való jobb illeszkedés érdekében a dimerhez tartozó sávok esetén az intenzitásértékeket a számított intenzitások 1/50 részeként tüntettem fel.



8.2. ábra. A formaldoxim elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) IR spektruma (felső ábra) és a *para*-H₂ mátrixban való leválasztása után felvett IR spektruma (alsó ábra). A számított spektrumon a fekete szín a monomerhez tartozó sávokat jelöli, a piros szín a dimerhez tartozó sávokat jelöli, a számítottrelatív intenzitásértékek 1/50 részével feltüntetve.

A H-atommal lejátszódott reakció különbségi spektrumát a 8.3. ábra mutatja.



8.3. ábra. A $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrum, azaz a formaldoxim H-atommal lejátszódott reakciójához tartozó különbségi spektrum.

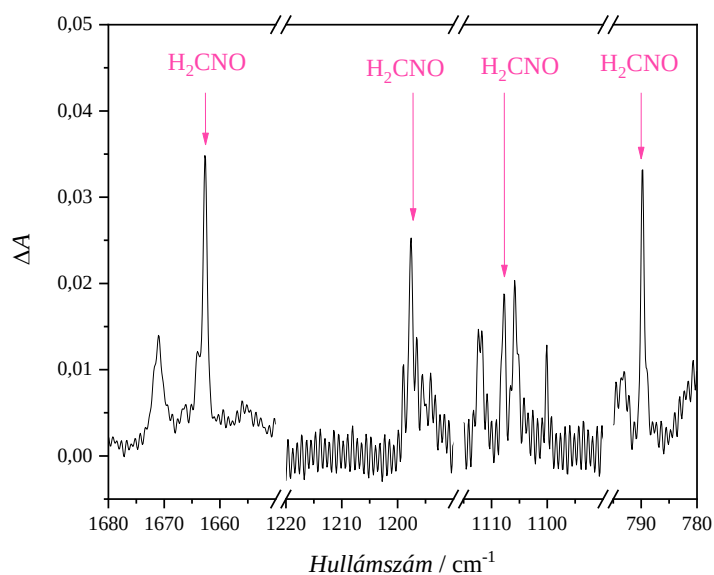
A formaldoxim H-atommal történő reakciója után H_2CNO , *transz*- HCNOH , HCNO és *transz*- H_3CNOH részecskéket azonosítottam a spektrumban. A H_2CNO , a *transz*- HCNOH és a *transz*- H_3CNOH specieszek a formaldoxim H-leszakításos, illetve H-addíciós reakciójával alakultak ki. A HCNO a formaldoximból közvetetten, a H_2CNO , illetve a *transz*- HCNOH részecskéken keresztül jöhetett létre.

A H_2CNO , *transz*- HCNOH és HCNO részecskék rezgési frekvenciaértékei és az egyes sávok relatív intenzitásértékei az 1,2,5-oxadiazol prekuzorral végzett kísérletek rezgési frekvencia és relatív intenzitásértékeivel jól egyeztek, ez megerősítette a hozzárendelések helyességét. A *transz*- H_3CNOH (amely részecske nem alakult ki az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletek során) elméleti úton számított frekvenciaértékeihez rendelt kísérleti értékeit a hozzájuk tartozó normált elméleti és mért intenzitásértékekkel a 8.1. táblázat tartalmazza. A számított és mért normált intenzitásértékek ebben az esetben is jól egyeztek.

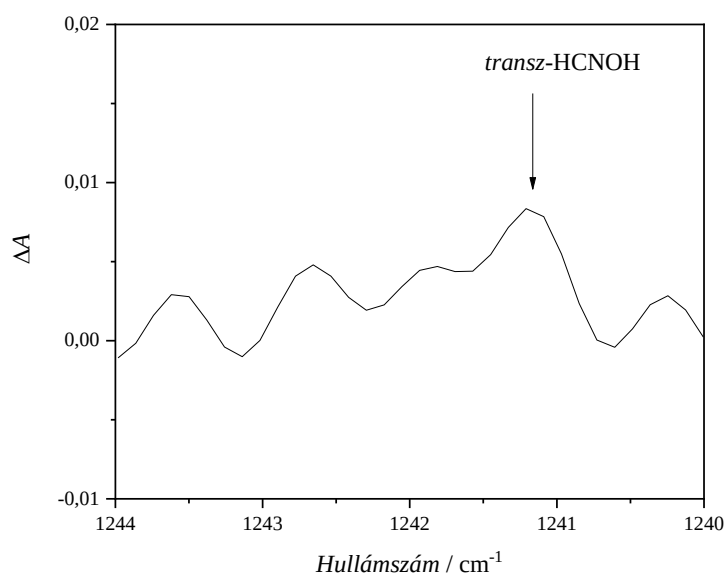
8.1. táblázat. A *transz*- H_3CNOH elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások. $\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

<i>transz</i> - H_3CNOH				
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	Vassignáció
3614,3	79	3591,6	100	ν_1
2969,1	23	-	-	ν_2
2872,3	40	2878,5	4	ν_3
2849,9	26	-	-	ν_4
1438,0	0,2	-	-	ν_5
1420,0	10	-	-	ν_6
1381,2	6	-	-	ν_7
1373,6	78	1368,2	65	ν_8
1143,7	12	-	-	ν_9
1024,5	100	1079,7	7	ν_{10}
1009,0	5	-	-	ν_{11}
922,1	31	929,4	3	ν_{12}

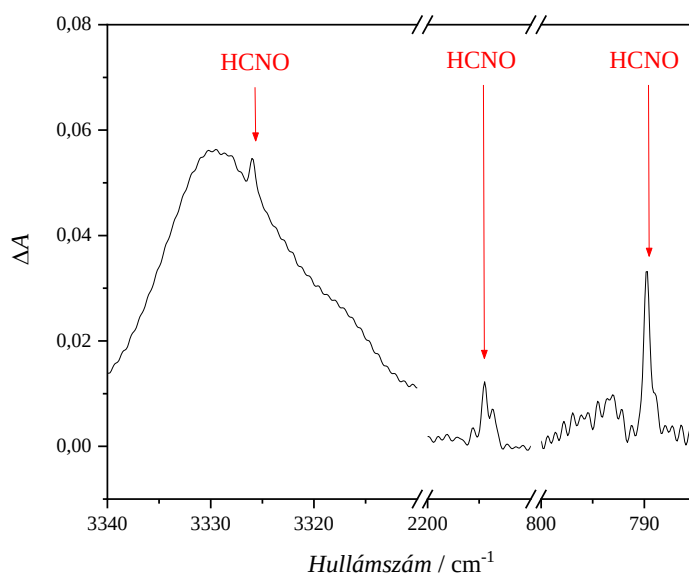
Az azonosított részecskék sávjait a H-atommal való reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon a 8.4-8.7. ábra mutatja.



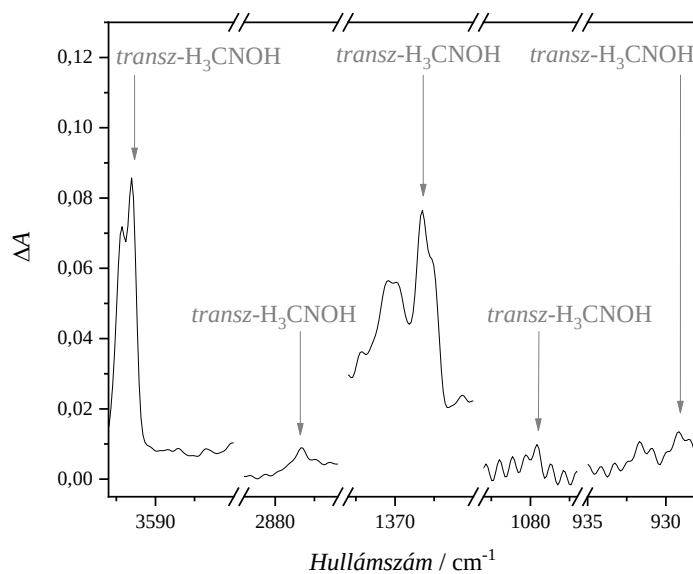
8.4. ábra. A H_2CNO sávjai a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.



8.5. ábra. A *transz*-HCNOH sávjai a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.



8.6. ábra. A HCNO sávjai a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.



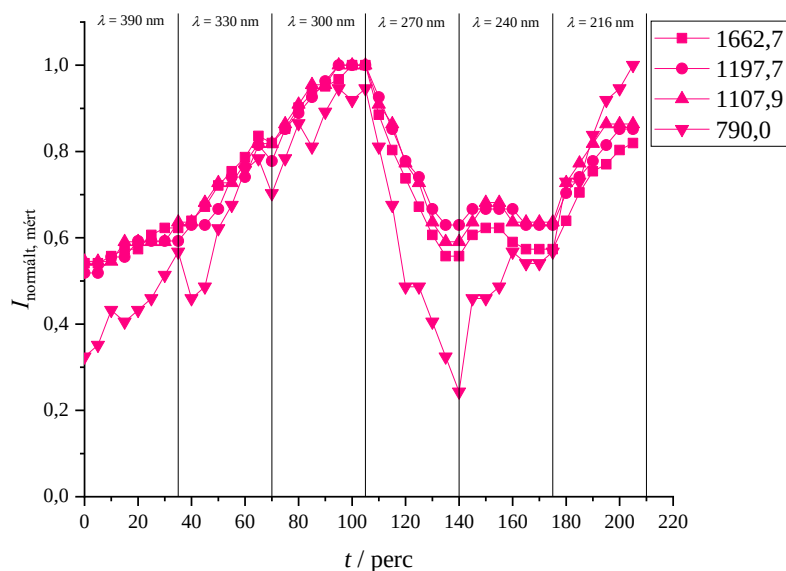
8.7. ábra. A *transz*-H₃CNOH sávjai a $\lambda = 2217$ nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon, azaz a H-atommal lejátszódott reakcióhoz tartozó különbségi spektrumon.

A magasabb zajszint miatt a H-atommal lejátszódott reakció esetén az egyes sávok hozzárendelésének helyességét a sávok kiintegrálásával kapott mért jelintenzitásértékek időbeli változásai nem erősítették meg egyértelműen, de nem is cáfolták azokat.

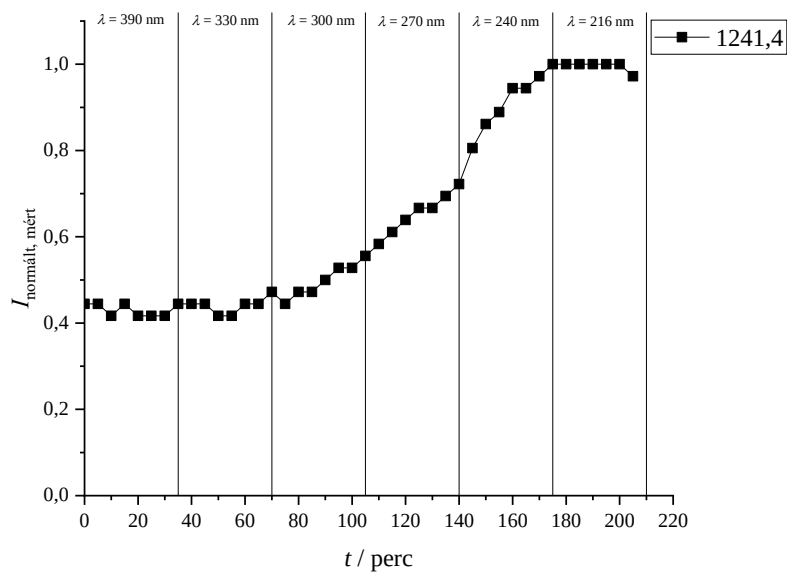
8.2. A másodlagos UV fotolízis során lejátszódott reakciók

A H-atommal való reakciót követően az el nem reagált formaldoximot, valamint a keletkezett termékeket $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fénnel fotolizáltuk. A másodlagos UV fotolízis célja elsősorban a 8.1. fejezetben bemutatott azonosítások megerősítése volt, mivel a különböző molekulák bomlása más és más hullámhosszú fotolízisek során, más és más sebességgel történhet. A másodlagos UV fotolízis során új specieszek is megjelentek, HCN, HNC, H_2CN és HNCO részecskék is kialakultak a mátrixban, miközben a prekursor formaldoxim mennyisége csökkent. A reakciótermékek rezgési frekvenciaértékei és az egyes sávok relatív intenzitásértékei minden molekula esetén jól összhangban voltak az 1,2,5-oxadiazol $\lambda = 220$ nm hullámhosszú fotolízisét követően, illetve a H-atomos reakciókat követően azonosított részecskék mért rezgési frekvencia és relatív intenzitásértékeivel, ez megerősítette a hozzárendelések helyességét.

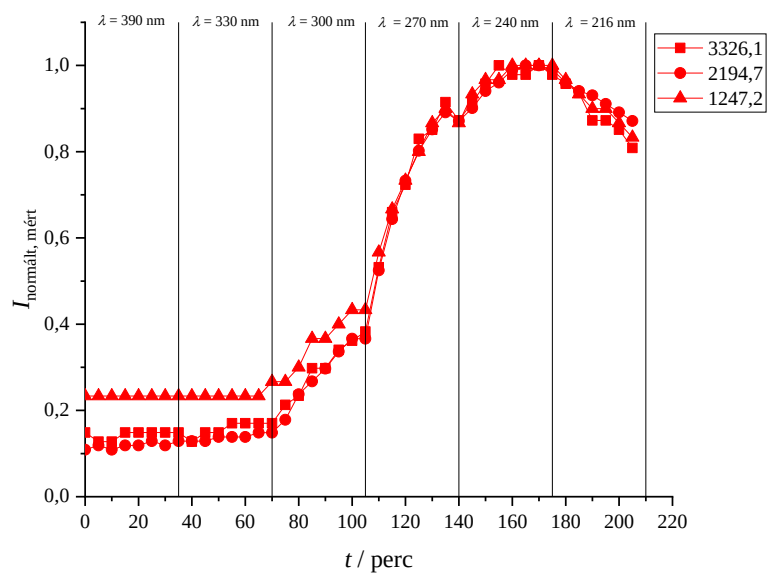
Az azonosított, a H-atommal lejátszódott reakció során kialakult részecskék, valamint a másodlagos UV fotolízis során kialakult részecskék mennyiségének időbeli változását a 8.8.-8.11. ábra, illetve a 8.12.-8.15. ábra mutatja. Ezek a görbék is megerősítették mind a H-atommal lejátszódott reakció, mind az UV fotolízis során kialakult részecskék sávokhoz való hozzárendeléseit.



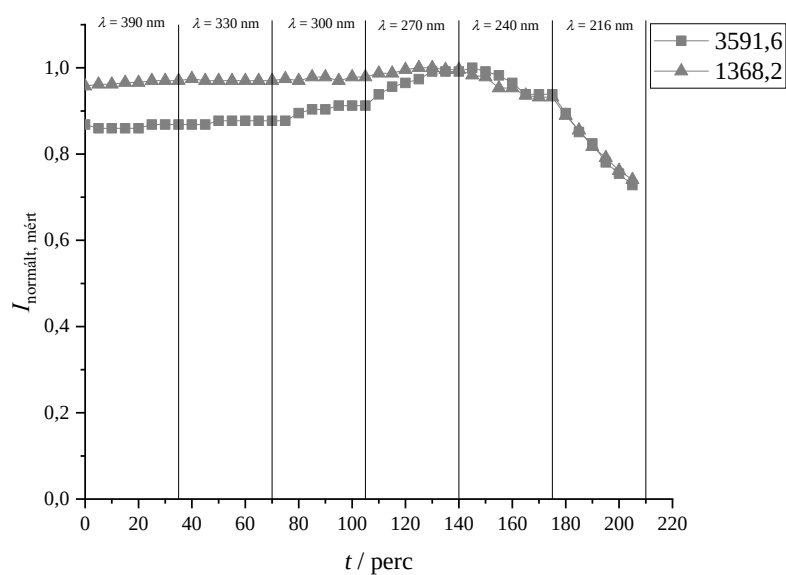
8.8. ábra. A H_2CNO részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



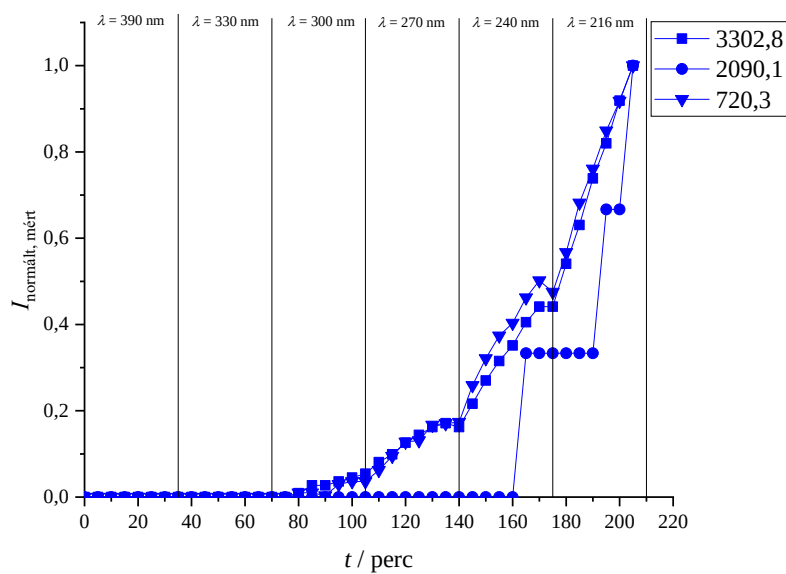
8.9. ábra. A *trans*-HCNOH részecskéhez rendelt sáv jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



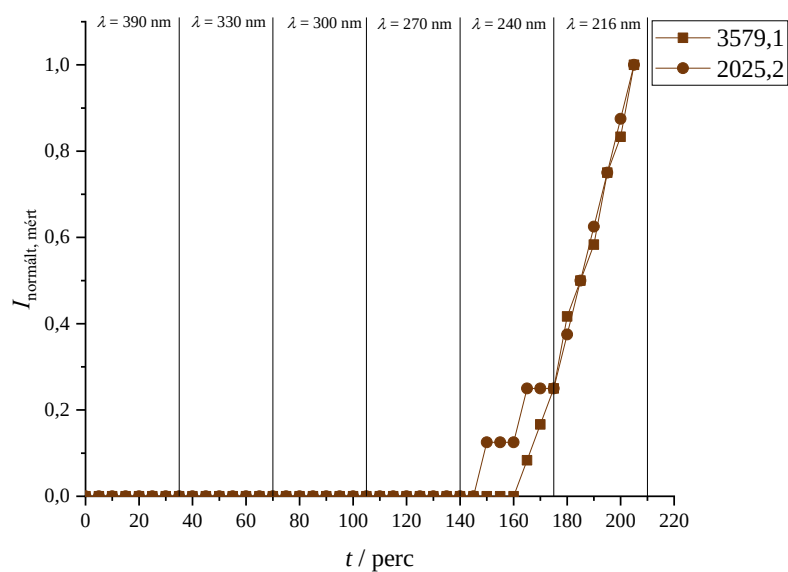
8.10. ábra. A HCNO részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



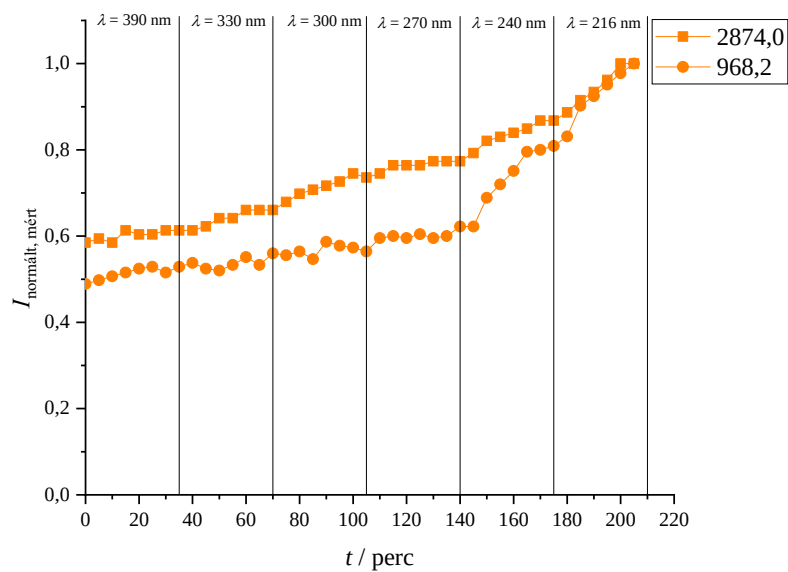
8.11. ábra. A *transz*-H₃CNOH részecskéhez rendelt 2 legnagyobb intenzitású sáv jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



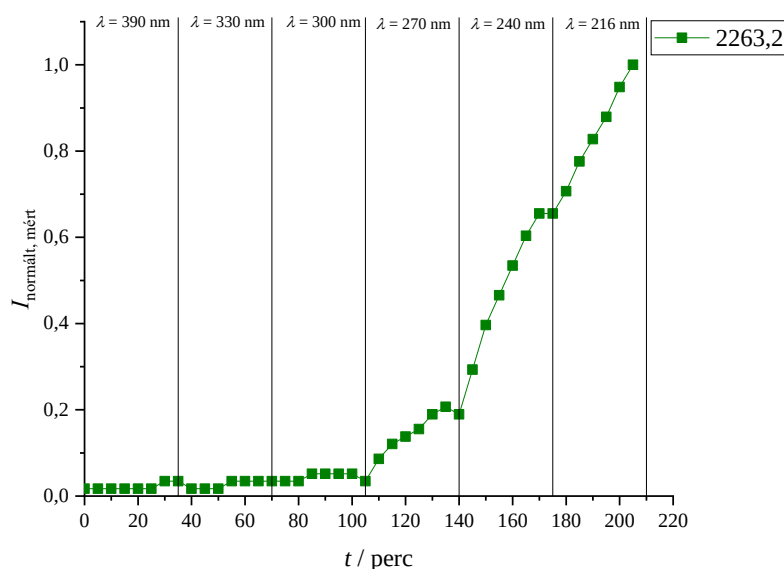
8.12. ábra. A HCN részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



8.13. ábra. A HNC részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



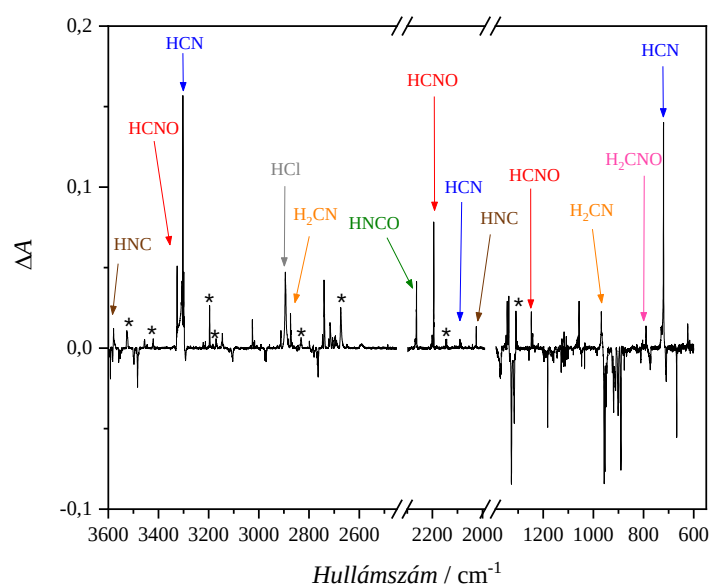
8.14. ábra. A H_2CN részecskéhez rendelt sávok jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.



8.15. ábra. A HNCO részecskéhez rendelt sáv jelintenzitásának időbeli változása a $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízis során.

A formaldoximmal végzett kísérletek során a másodlagos fotolízisek is megerősítették a 8.1. fejezetben leírt hozzárendelések helyességét. A 8.8-8.15. ábrákon megfigyelhető, hogy a részecskékhöz rendelt sávok intenzitása azonos hullámhosszon végzett besugárzások esetén együtt változott, azaz csak azonos hullámhosszú fény hatására változott a részecskék mennyisége.

A $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm-es UV-fotolízishez tartozó különbségi spektrumot az azonosított részecskékkal a 8.16. ábra mutatja. A különbségi spektrumot az UV fotolízis után és előtt felvett spektrumokból, tehát a $\lambda = 216$ nm-es UV fotolízis után és a $\lambda = 390$ nm-es fotolízis előtt felvett spektrumokból képeztem.



8.16. ábra. A formaldoxim, illetve a H-atommal való reakciója során kialakult termékek másodlagos, $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV fotolízisének különbségi spektruma az azonosított részecskékkel. A csillaggal jelölt sávok nem a [H, C, N] izomerekhez, [H, C, N, O] izomerekhez és azok származékaihoz, hanem más anyagokhoz (vízzel, illetve hidrogén-kloriddal alkotott komplexekhez) tartoznak.

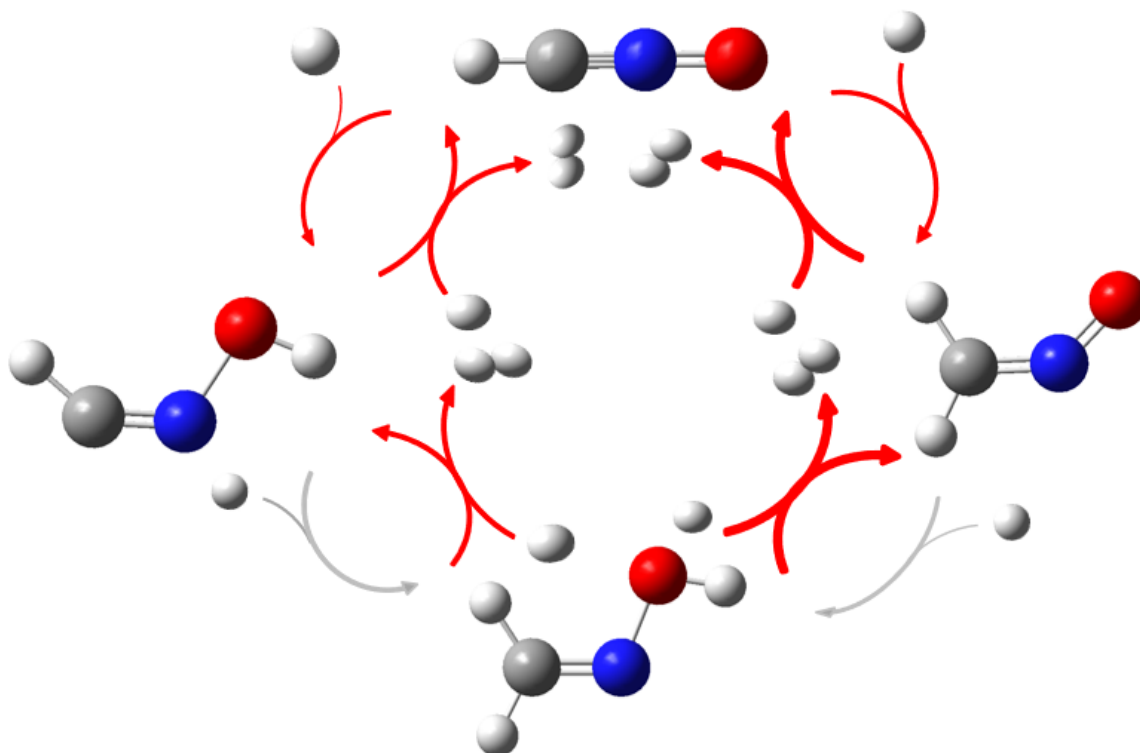
9. A fulminsav és a formaldoxim katalitikus ciklusa

9.1. A kísérletek során előállított részecskék IR sávjai

A kapott eredmények alapján az elvégzett kísérletek során azonosított azon részecskék sávjai, amelyeket mindkét kísérletben meg tudunk figyelni, azonos hullámszámértékeknél jelentek meg mindkét esetben. Ez azt jelenti, hogy a két kísérletben valóban azonos részecskék jöttek létre. Ezen részecskék felvett spektrumai a dolgozat elején részletezett célkitűzések alapján jól használhatók lehetnek a jövőben a vizsgált kismolekulák csillagközi térben való azonosítására.

9.2. A megfigyelt katalitikus ciklus

Az 1,2,5-oxadiazollal végzett kísérletek eredményei alapján a HCNO molekula H-atommal való reakciója során sikerült H_2CNO és *transz*-HCNOH részecskéket létrehozunk, H_2CNOH molekulák viszont nem alakultak ki a folyamatban. A H_2CNOH molekulák a H_2CNO gyökből és a H-atomból, más esetben a *transz*-HCNOH gyökből és a H-atomból gát nélküli rekombinációs reakcióban keletkeznek. Az, hogy a H_2CNOH -t nem sikerült kimutatni valószínűleg azzal magyarázható, hogy a $\text{HCNO} + \text{H}$ reakció lassú, kevés H_2CNO és *transz*-HCNOH halmozódik fel, így a H_2CNOH már kimutatási határ alatt keletkezhet. (A $\text{HCNO} + \text{H}$ reakció mellett a $\text{H} + \text{H}$ reakció is lejátszódik a mátrixban, ami fogyasztja a H-atomokat.) A H_2CNOH H-atomos reakciójával H_2CNO , illetve *transz*-HCNOH részecskéken keresztül nagyobb mennyiségű HCNO molekula is kialakult a mátrixban, ez a folyamat jó hatékonysággal ment végbe. A lejátszódott reakciók folyamatábráját a 9.1. ábra mutatja.



9.1. ábra. A kísérletek során a HCNO és a H₂CNOH között lejátszódott reakciók. A piros nyilak a kísérletek során megfigyelt, a szürke nyilak a kísérletek során nem megfigyelt reakciókat mutatják. A piros nyilak vastagsága arányos a megfigyelt reakciók lejátszódásának egymáshoz viszonyított arányával.

A kapott eredmények alapján a HCNO és a H₂CNOH közötti kváziegyensúly nagy mértékben a HCNO felé van eltolva. Ez magyarázhatja, hogy amíg a csillagközi térben a HCNO nagy mennyiségben van jelen, addig a H₂CNOH molekulát (más oximokkal ellentétben) még nem sikerült detektálni. Ha a formaldoxim csak kis mennyiségben van jelen a csillagközi térben, akkor kimutatása az eddig alkalmazottaknál érzékenyebb műszereket igényel, a jövőben lesz lehetőség a detektálására.

A HCNO és a H₂CNOH közötti katalitikus ciklus alapján az elvégzett kísérletekben H₂-molekulák is létrejöttek a mátrixban. Az elvégzett kísérletek megmutatták, hogy szerves kismolekulák képesek lehetnek katalizálni a H₂ kialakulását a sűrű molekulafelhőkben.

10. Összefoglalás, további mérési tervek

Dolgozatomban az 1,2,5-oxadiazol, illetve a formaldoxim prekuzorral végzett kísérleteinket mutattam be. A kísérletek elvégzése során az elsődleges célunk a fulminsav (HCNO) és a formaldoxim (H_2CNOH) H-atommal lejátszódó reakcióinak vizsgálata volt. A H-atomok H-addíciós és H-leszakításos folyamatokban reagálhatnak a minta részecskéivel, több, egymást követő H-atomos reakció esetén katalitikus ciklusok is lejátszódhatnak. A katalitikus ciklusok olyan folyamatok, amelyben két H-atom nem közvetlenül egymással, hanem egy katalizátor molekulán keresztül alakít ki egy H_2 -molekulát.

A kísérletek során a kémiai változások megfigyelésére IR spektroszkópiát és *para*- H_2 mátrixizolációs technikát alkalmaztunk. A *para*- H_2 mátrixizolációs technika segítségével reaktív specieszek is csapdázhatók, így például atomok, szabad gyökök megfigyelése is lehetséges. A technika egy további nagy előnye, hogy Cl_2 -molekulákkal történő együttes kifagyasztás esetén a mátrixban UV és IR fénnel végzett besugárzás hatására H-atomok keletkezhetnek, amelyek alagúteffektussal gyorsan vándorolhatnak a mátrixban, így a H-atomok és a minta részecskéi között lejátszódhatnak az említett H-addíciós és H-leszakításos reakciók.

A kísérleteinkben UV fénnel végzett fotolitikus reakciókat és H-atomos reakciókat vizsgáltunk. Az 1,2,5-oxadiazol $\lambda = 220$ nm-es UV-fotolízise során HCN, HCNO, HNCO, HOCN és H_2CN részecskék alakultak ki. A HCNO molekula reakciója a H-atomokkal H_2CNO és *transz*-HCNOH részecskék képződéséhez vezetett. A H_2CNOH H-atomokkal történt reakciójában elsősorban H_2CNO , *transz*-HCNOH, HCNO és *transz*- H_3CNOH részecskék keletkeztek. Az ezt követő $\lambda = 390, 330, 300, 270, 240$ és 216 nm hullámhosszú UV besugárzás is megerősítette a H-atommal lejátszódott reakció során kialakult részecskék azonosítását.

Az elvégzett kísérletek során a két prekuzor alkalmazásával sikerült a HCNO és a H_2CNOH között végbemenő katalitikus ciklust mindkét irányból megfigyelni. A két részecske közti kváziegyensúly el van tolva a HCNO irányába, a két molekula mennyisége között kapcsolat áll fenn. Ez magyarázhatja azt, hogy míg a HCNO nagy mennyiségben jelen van a csillagközi térben, addig a H_2CNOH -t még nem sikerült kimutatni.

A katalitikus ciklus megfigyelése mellett több kismolekula IR spektrumát is felvettük *para*- H_2 -ben. A jövőben a spektrumok segíthetik a részecskék azonosítását különböző laboratóriumi, illetve csillagászati vizsgálatok során.

A jövőben szeretnénk metil-csoportokkal szubsztituált oxadiazolokkal (3,4,-dimetil-1,2,5-oxadiazol és 2,5-dimetil-1,3,4-oxadiazol) is kísérleteket végezni. Ennek során lehetőség nyílna

további katalitikus ciklusok megfigyelésére, valamint más, korábban még nem vizsgált gyökök előállítására.

Függelék

F1. Az infravörös spektroszkópia elméleti háttere [66, 67]

Az elektromágneses sugárzás $\lambda = 700\text{--}1\,000\,000\text{ nm}$ hullámhossztartományába eső fény (azaz a vörös fény és a rádióhullámok hullámhossza közé eső sugárzás) az infravörös sugárzás (röviden IR sugárzás). [68] A Sir William Herschel által 1800-ban felfedezett infravörös sugárzást használja fel az egyik elterjedt, széles körben alkalmazott szerkezetvizsgálati módszer, az infravörös spektroszkópia. [69]

A spektroszkópia, más néven színeképlelemzés a fény fotonjai és az anyag részecskéi közötti kölcsönhatások vizsgálatán alapszik. Ha egy foton energiája megegyezik a részecske két energiaszintje közötti energiakülönbséggel, akkor abszorpció játszódhat le. Az abszorpció során a foton energiája átadódik a részecskének, így a részecske egy magasabb energiaszintű állapotba kerül. Az abszorpció fordított folyamata az emisszió. Az emisszió során a részecske egy foton kibocsátása közben alacsonyabb energiaállapotba kerül úgy, hogy a két energiaszint közti energiakülönbség a keletkező fotonnak adódik át, így teljesül az energiamegmaradás törvénye. Az elnyelt, illetve a kibocsátott, adott hullámhosszú fény intenzitásának csökkenése, illetve növekedése mérhető. A spektroszkópiai mérések során rögzített spektrum a hullámhossz, a frekvencia vagy a hullámszám függvényében ábrázolja a fény intenzitását. [68]

A kémiai részecskék mozgása több tényezőtől tevődik össze, melyek egymástól függetlenek. A translációs (haladó), a rotációs (forgó) és a vibrációs (rezgő) mozgási módusok mindegyike eltérő energiájú, emiatt eltérő hullámhosszú, azaz eltérő energiájú elektromágneses sugárzással gerjeszthető. Az IR spektroszkópia során alkalmazott infravörös fény a részecskék forgási, valamint rezgési módusait képes gerjeszteni, így az IR spektrumokban rezgési-forgási átmenetek jelennek meg. A forgási sávok zavaró megjelenése kiküszöbölhető a már említett mátrixizolációs technika alkalmazásával. Mivel a mátrix üregeiben a csapdázott mintamolekulák nem képesek forgó mozgásra, ezért a mátrixról felvett IR spektrum a kondenzált fázisokhoz hasonlóan csak a rezgési módusok sávjait tartalmazza (a rotációra is képes kis méretű molekuláktól eltekintve). Emiatt a továbbiakban csak a molekulák rezgő mozgását mutatom be, a forgó mozgásukat nem.

Egy kétatomos molekula két atomja klasszikusan két tömör gömbként képzelhető el, amelyek egy rugón keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Ez a modell a harmonikus oszcillátor modellje. A rezgő mozgás során, vagyis a rugó hosszának változásakor (a rugó nyúlásakor, illetve összenyomódásakor) a rugóban erő ébred, amely a Hooke-törvénnyel írható le:

$$F = -k \cdot (r - r_e) \quad (\text{F1.1})$$

Az (F1.1) egyenletben F az erő, k az erőállandó, r_e a két atom közti egyensúlyi távolság, r a rezgő mozgás során kialakult atomtávolság.

A Hooke-törvény alapján megadható a rendszerre jellemző potenciál értéke is:

$$V = k \cdot (r - r_e)^2 \quad (\text{F1.2})$$

ahol V a potenciális energia, k az erőállandó, r_e a két atom közti egyensúlyi távolság, r a rezgő mozgás során kialakult atomtávolság. Az (F1.2) egyenlet szerint az elméleti potenciálgörbe (a potenciális energia ábrázolása a részecskék távolságának függvényében) parabolikus. A klasszikus esetben az energia értéke folytonos, bármekkora értéket felvehet.

Kvantumos esetben a rendszer állapotát az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet írja le:

$$\hat{H} \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (\text{F1.3})$$

Az (F1.3) egyenletben $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ_v az adott rezgési állapothoz tartozó hullámfüggvény, E_v az adott rezgési állapotú rendszer energiája. Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldása alapján megadhatók a vizsgált rendszer energiaszintjei:

$$E_v = h\nu \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{F1.4})$$

Az (F1.4) egyenletben E_v az adott rezgési állapot energiája, h a Planck-állandó (értéke $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ [31]), ν a rezgési frekvencia, ν a rezgési kvantumszám. A ν rezgési kvantumszám értéke természetes szám lehet (tehát $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$). Az (F1.4) egyenlet szerint (mivel a ν rezgési kvantumszám nem vehet fel akármekkora értéket) az energia értéke nem folytonosan változik, kvantált.

A $\nu = 0$ rezgési kvantumszám mellett megállapítható a részecske alapállapotában a rezgési energia értéke:

$$E_v = \frac{1}{2} h\nu \quad (\text{F1.5}),$$

Az (F1.5) egyenlet szerint kifejezett érték a zérusponti energia. Az (F1.5) egyenlet alapján a részecskék még $T = 0 \text{ K}$ hőmérsékleten is rendelkeznek adott nagyságú rezgési energiával, a rezgési energia értéke sosem lehet zérus.

Az (F1.4) egyenlet szerint megállapítható, hogy a rezgési energiaszintek ekvidisztánsak, azaz a spektrum sávjai egymástól azonos távolságra helyezkednek el. Minden két szomszédos energiaszint közti különbség nagysága:

$$\Delta E = E_{v,2} - E_{v,1} = h\nu \quad (\text{F1.6})$$

Az (F1.6) egyenletben $E_{v,2}$ és $E_{v,1}$ egy-egy szomszédos rezgési energiaszintet jelöl, h a Planck-állandó, ν a rezgési frekvencia.

Valós esetben a potenciálgörbére nem teljesül a harmonikusság, a potenciálgörbe alakja anharmonikus. Az anharmonikus potenciálgörbe miatt a valóságban a rezgési energiaszintek az (F1.6) egyenlet eredményétől eltérően nem ekvidisztánsak, hanem felfelé sűrűsödnek.

F2. A kvantumkémiai számítások elméleti háttére [70, 71, 72]

Egy kémiai rendszer állapotát a hullámfüggvénye (Ψ) jellemzi. A hullámfüggvény a rendszer minden tulajdonságát meghatározza. Egy egyensúlyi rendszer hullámfüggvénye az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldásával határozható meg:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{F2.1})$$

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ az adott állapothoz tartozó hullámfüggvény, E az adott állapotú rendszer energiája.

A $\hat{H}$ Hamilton-operátor a

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{\text{elektron}} - V_k(r) \quad (\text{F2.2})$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol $\hat{T}$ a kinetikus energia, V_{elektron} az elektron-elektron taszítás potenciálja, $V_k(r)$ az atommagok által meghatározott külső potenciál.

A hullámfüggvényből származtatható három dimenziójú mennyiség az elektronsűrűség. Az elektronsűrűség megadja, hogy mekkora egy adott pontban egy elektron megtalálási valószínűsége. Mivel a $\hat{H}$ Hamilton-operátor két tagja ($\hat{T}$ és V_{elektron}) a vizsgált rendszertől független, ezért a Hamilton-operátort, és ezen keresztül a hullámfüggvényt, valamint az elektronsűrűséget $V_k(r)$ külső potenciál határozza meg.

Az első Hohenberg-Kohn-tétel szerint az alapállapotú elektronsűrűség kölcsönösen egyértelmű kapcsolatban áll $V_k(r)$ külső potenciállal. A második Hohenberg-Kohn-tétel kimondja, hogy az energia az egzakt elektronsűrűséggel veszi fel a minimális értéket. Azaz az energiát az elektronsűrűség funkcionáljaként felírva a variációs elv alapján meghatározható az alapállapotú rendszer elektronsűrűsége. A két Hohenberg-Kohn-tétel adja a DFT számítási módszer elvi alapját.

A DFT módszer (density functional theory, sűrűség-funkcionál elmélet) a vizsgált rendszer elektronsűrűségét használva végez számításokat. A DFT módszer előnye, hogy míg a hullámfüggvény változóinak száma a rendszer elektronjainak számával együtt nő, addig az elektronsűrűség minden esetben háromváltozós függvény. Mivel a számítások során kevesebb változót szükséges figyelembe venni, mint a hullámfüggvény meghatározásának esetén, ezért a számítások gyorsabbak. A DFT módszer másik előnye, hogy az elektronsűrűség valódi fizikai mennyiség, ezért az elméleti úton végzett számítások helyessége mérésekkel ellenőrizhető.

F3. Az egyes kísérletek során azonosított részecskék rezgési frekvenciaértékeinek összehasonlítása

Azon részecskék elméleti és mért rezgési frekvenciaértékeit, valamint azok normált intenzitásértékeit, amelyek mindkét prekuzorral végzett kísérletben kialakultak, az *F3.1.-F3.6. táblázat* tartalmazza. A táblázatok adatai jól mutatják, hogy a két különböző kísérlet során mért adatok jól egyeznek, ez megerősíti az egyes részecskék azonosításának helyességét.

F3.1. táblázat. A HCN elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított}}$, normált az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért}}$, normált a mért intenzitás normált értéke.

HCN					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekuzor		formaldoxim prekuzor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
3197,9	100	3302,8	50	3302,8	35
2166,9	3	2090,1	3	2090,1	1
838,8	61	720,4	100	720,3	100

F3.2. táblázat. A H_2CN elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke. A csillaggal jelölt sáv az 1,2,5-oxadiazol prekursor sávjai ($\nu = 840\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ között) miatt nem látszik a spektrumban.

H₂CN					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekursor		formaldoxim prekursor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
2830,1	53	2874,1	1	2874,0	41
2793,2	1	-	-	-	-
1696,1	2	-	-	-	-
1341,9	54	-	-	-	-
914,7	22	-*	-*	-*	-*
976,7	100	968,4	100	968,2	100

F3.3. táblázat. A HCNO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

HCNO					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekursor		formaldoxim prekursor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
3330,0	56	3325,9	96	3326,1	33
2247,0	100	2194,7	100	2194,6	100
1288,8	32	1247,2	43	1247,1	25

F3.4. táblázat. A H_2CNO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások. $\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

H_2CNO					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekursor		formaldoxim prekursor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
3101,7	1	-	-	-	-
2977,3	2	-	-	-	-
1696,4	100	1662,8	50	1662,6	41
1448,4	0,4	-	-	-	-
1221,4	21	1197,7	100	1197,7	100
1112,6	12	1108,0	13	1107,9	12
809,3	34	789,6	100	789,8	35
682,3	0,005	-	-	-	-

F3.5. táblázat. A *transz*-HCNOH elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások. $\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

<i>transz</i>-HCNOH					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekursor		formaldoxim prekursor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
3581,9	57	-	-	-	-
3073,5	3	-	-	-	-
1746,6	12	-	-	-	-
1204,1	100	1242,4	100	1241,4	100
753,5	54	-	-	-	-
723,8	34	-	-	-	-

F3.6. táblázat. A HNCO elméleti úton számított (B3LYP/cc-pVTZ) anharmonikus rezgési frekvenciái és intenzitásai, valamint a mérések során kapott mért rezgési frekvenciaértékek és jelintenzitások.

$\nu_{\text{számított}}$ az elméleti úton számított rezgési frekvencia, $I_{\text{számított, normált}}$ az elméleti intenzitás normált értéke, $\nu_{\text{mért}}$ a mért rezgési frekvencia, $I_{\text{mért, normált}}$ a mért intenzitás normált értéke.

HNCO					
elméleti értékek (B3LYP/cc-pVTZ)		1,2,5-oxadiazol prekursor		formaldoxim prekursor	
$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{számított, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{mért, normált}}$
665,1	1	-	-	-	-
3507,4	22	-	-	-	-
2312,8	100	2263,2	100	2263,2	100
1283,0	0	-	-	-	-
758,1	28	773,9	12	-	-

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm szépen témavezetőmnek, Tarczay Györgynek a mérési eredmények kiértékelése során nyújtott rengeteg segítséget. Köszönöm a dolgozatom többszöri átolvasását, javítását.

Köszönöm másik témavezetőmnek, Góbi Sándornak, hogy együtt végezhattük el a kísérleteket. Köszönöm az elméleti számítások elvégzésében nyújtott segítséget, köszönöm a dolgozatom átolvasását.

Köszönöm kutatócsoportunk tagjainak, Schneiker Anitának és Gopi Ragupathynak a mérések kivitelezésében és az elméleti számítások elvégzésében nyújtott segítséget.

Köszönöm.

Irodalomjegyzék

- [1] McGuire, B. A., *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 2018, **239**, 1.
- [2] Snyder, L. E., Buhl, D., *The Astrophysical Journal*, 1971, **163**, L47.
- [3] Snyder, L. E., Buhl, D., *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1972, **194**, 17.
- [4] Snyder, L. E., Buhl, D., *The Astrophysical Journal*, 1972, **177**, 619.
- [5] Brünken, S., Gottlieb, C. A., McCarthy, M. C., Thaddeus, P., *The Astrophysical Journal*, 2009, **697**, 880.
- [6] Marcelino, N., Cernicharo, J., Tercero, B., Roueff, E., *The Astrophysical Journal*, 2009, **690**, L27.
- [7] Quan, D., Herbst, E., Osamura, Y., Roueff, E., *The Astrophysical Journal*, 2010, **725**, 2101.
- [8] Vidal, G., *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 8762.
- [9] Keresztes B., Csonka I. P., Lajgút Gy. Gy., Bazsó G., Tarczay Gy., *Journal of Molecular Structure*, 2020, **1219**, 128535.
- [10] Heikkilä, A., Pettersson, M., Lundell, J. J., Khriachtchev, L., Rasanen, M., *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 2945.
- [11] Bahou, M., Das, P., Lee, Y.-F., Wub, Y.-J., Lee, Y.-P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2200.
- [12] <https://sci.esa.int/web/jwst/-/60482-new-launch-date-for-james-webb-space-telescope>
- [13] Quan, D., Herbst, E., Osamura, Y., Roueff, E., *Astrophys. J.*, 2010, **725**, 2101.
- [14] Kliss, R. M., Matthews, C. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1962, **48**, 1300.
- [15] Roy, D., Najafian, K., P. Schleyer, P. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2007, **104**, 17272.
- [16] Booth, D., Murrell, J. N., *Mol. Phys.*, 1972, **24**, 1117.
- [17] van Mourik, T., Harris, G. J., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Császár A. G., Knowles, P. J., *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3706.
- [18] Mellau, G. C., *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 164303-1-164303-19.
- [19] Makhnev, V. Y., Kyuberis, A. A., Zobov, N. F., Lodi, L., Tennyson, J., Polyansky, O. L., *J. Phys. Chem.*, 2018, **122**, 1326.
- [20] Khalouf-Rivera, J., Carvajal, M., Santos, L. F., Perez-Bernal, F., *J. Phys. Chem.*, 2019, **123**, 9544.
- [21] Nguyen, T. L., Baraban, J. H., Ruscic, B., Stanton, J. F., *J. Phys. Chem.*, 2015, **119**, 10929.
- [22] Choi, K. N., Barker, E. F., *Physical Review*, 1932, **42**, 777.
- [23] King, C. M., Nixon, E. R., *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 1685.
- [24] Milligan, D. E., Jacox, M. E., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 712.
- [25] Mladenovic, M., Elhiyani, M., Lewerenz, M., *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 034302-1-034302-14.
- [26] Herzberg, G., Reid, C., *Discussions of the Faraday Society*, 1950, **9**, 92.
- [27] Reid, C., *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1544.

- [28] Beck, P.-D. W., Feldl, K., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1966, **5**, 722.
- [29] Winnewisser, B. P., Winnewisser, M., *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1969, **29**, 505.
- [30] McKellar, A., *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 1940, **52**, 187.
- [31] Rubin, R. H., Swenson, G. W., Solomon, R. C., Flygare, H. L., *Ap. J.*, 1971, **169**, L39.
- [32] Godfrey, P. D., Brown, R. D., Robinson, B. J., Sinclair, M. W., *Astrophys. Lett.*, 1973, **13**, 119.
- [33] Kaifu, N., Morimoto, M., Nagane, K., Akabane, K., Iguchi, T., Takagi, K., *Ap. J.*, 1974, **191**, L135.
- [34] Ohishi, M., McGonagale, D., Irvine, W. M., Yamamoto, S., *Ap. J.*, 1994, **127**, L51.
- [35] Marcelino, N., Agúndez, M., Cernicharo, J., Roueff, J., Tafalla, M., *A&A.*, 2018, **612**, L10.
- [36] Codella, C., Bianchi, E., Podio, L., Mercimek, S., Ceccarelli, C., López-Sepulcre, A., Bachiller, R., Caselli, P., Sakai, N., Neri, R., Fontani, F., Favre, C., Balucani, N., Lefloch, B., Viti, S., Yamamoto, S., *A&A.*, 2021, **654**, A52
- [37] Al-Dallal, S., Bannai, R., Manaa, H., *Adv. Space Res.*, 2002, **30**, 6, 1433.
- [38] van de Hulst, H. C., *Harv. Obs. Monogr.*, 1948, **7**, 73.
- [39] Smoluchowski, R., *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 1981, **75**, 353.
- [40] Smoluchowski, R., *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 4229.
- [41] Haupa, K. A., Tarczay, Gy., Lee, Y. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 29, 11614.
- [42] Tschersich, K. G., Fleischauer, J. P., Schuler H., *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**, 034908.
- [43] Foner, S. N., Hudson, R. L., *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 4377.
- [44] Wakelama, V., Bronb, E., Cazaux S., Dulieuf, F., Gryg, C., Guillard, P., Habarti, E., Hornekaer, L., Morisset, S., Nymanl, G., Pirronello, V., Price, S. D., Valdivia, V., Vidali, G., Watanabe, N., *Molecular Astrophysics*, 2017, **9**, 1.
- [45] Yabushita, A., Hashikawa, Y., Ikeda, A., Kawasaki, M., Tachikawa, H., *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 11, 5463.
- [46] Kevan, Y. L., Moorthy, P. N., Weiss, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 5, 771.
- [47] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufres: *Matrix Isolation Spectroscopy*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, 1981.
- [48] S. Cradock, A. J. Hinchcliffe: *Matrix Isolation – A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
- [49] G. K. Moortgat, A. J. Barnes, G. Le Bras, J. R. Sodeau: *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere*, NATO ASI Series, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [50] Lewis, G. N., Magel, T. T., Lipkin, D., *Journal of the American Chemical Society*, 1940, **62**, 2973.
- [51] Becker, E. D., Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 224.
- [52] Whittle, E., Dows, D. A., Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1943.
- [53] Bazsó G., Magyarfalvi G., Tarczay G., *Magyar Kémiai Folyóirat*, 2006, **112**, 137.

- [54] Kranendonk, J. V., *Solid Hydrogen: Theory of the Properties of Solid H₂, HD and D₂*, Plenum, New York, USA, 1983.
- [55] Tarczay, G., Haupa, K., Lee, Y.-P., *Proc. Int. Astron. Union*, 2019, **15**, 394.
- [56] Raston, P. L., Anderson, D. T., *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 021106.
- [57] Kócs L., Najbauer E. E., Bazsó G., Magyarfalvi G., Tarczay Gy., *J. Phys. Chem.*, 2015, **119**, 2429.
- [58] Fushitani, M., Momose, T., *Fizika Nizkikh Temperatur*, 2003, **29**, 985.
- [59] Balabanoff, M. E., Ruzi, M., Anderson, D. T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 422.
- [60] Bazsó G., Csonka I. P., Góbi S., Tarczay Gy., *Instrumentation and Methods for Astrophysics*, 2021, **92**, 12, 124104.
- [61] <http://msl.chem.elte.hu/muszerek.html>
- [62] Bazsó G., Magyarfalvi G., Tarczay Gy., *Magyar Kémiai Folyóirat – Összefoglaló közlemények*, 2006, **112**, 4, 137.
- [63] Jacox, M. E., Milligan, D. E., *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 2457.
- [64] Teles, J. H., Maier, G., Hess Jr, B. A., Schaad, L. J., Winnewisser, M., Winnewisser, B. P., *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 753.
- [65] McCulskey, M., Frei, H., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 20, 5204.
- [66] Veszprémi Tamás: Általános kémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2008.
- [67] Koltai János, Papp Elemér, Szabó Bálint, Czirók András, Tegzes Pál, Kürti Jenő, Kovács György: Modern fizika laboratórium, Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar, 2013.
- [68] Patkós András: Fizikai kislexikon, Typotex Elektronikus Kiadó Kft., 2007.
- [69] Herschel, W., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1800, **90**, 284.
- [70] Veszprémi Tamás, Fehér Miklós: A kvantumkémia alapjai és alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 2002.
- [71] Póta György: Modern fizikai kémia, Debreceni Egyetem, 2013.
- [72] Nagy Ágnes: Molekulák elektronsűrűség elmélete, Kossuth Lajos Tudományegyetem Elméleti Fizikai Tanszék, Debrecen, 1994.