

Alagúthatás karbénekben

Sarka János, III. évf. vegyész

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Prof. Dr. Császár Attila** egyetemi tanár
ELTE TTK Molekulaspektroszkópai Laboratórium

TDK dolgozatomban a $[H,H,C,O]$ rendszerrel analóg $[H,H,C,S]$ és $[H,H,C,Se]$ rendszerekre végeztem részletes kvantumkémiai számításokat. Elektron- és magmozgás számítások segítségével vizsgáltam a rendszerek elektron alapállapotában a specieszek szerkezetét, rezgési és forgási spektrumát, valamint az alagúthatás fellépésének lehetőségét a $\text{transz-HCSH} \rightarrow H_2CS$, valamint a $\text{transz-HCSeH} \rightarrow H_2CSe$ átalakulások esetében. Számításaim legfontosabb megállapítása az alagúteffektus kapcsán az, hogy a $\text{transz-HCOH} \rightarrow H_2CO$ rendszer esetében tapasztalt átalakulással ellentétben sem a $\text{transz-HCSH} \rightarrow H_2CS$, sem a $\text{transz-HCSeH} \rightarrow H_2CSe$ átalakulások esetében nem várható alagúthatás fellépte a mátrixizolációs kísérletek alacsony hőmérsékletén. Ez a megállapítás igaz mind az Eckart-gáton, mind a Wentzel-Kramers-Brillouin-közelítésen alapuló számítások esetében.

Az egyszerű Eckart- és a sokkal jelentősebb számítási időigényű WKB-módszerek eredményei hasonlóak. A közöttük meglévő különbségeket vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az Eckart-módszerrel a WKB-módszerhez képest mintegy két nagyságrenden belül lehet megmondani az alagúthatás felezési idejét. Ezért a felezési idő közelítő meghatározására a WKB-modellnél sokkal egyszerűbb Eckart-modell is alkalmazható.

A három rendszerre elérhető WKB számítási adatokból az is látható, hogy az energia zéruspont-energiával történő korrekciója nélkül is számolhatunk, mivel a ZPE nélkül számított adatok a végeredményhez képest egy nagyságrenden belül vannak.

A számítási eredmények tükrében megállapíthatjuk, hogy a WKB-görbék alakjában történő kis változás a számított felezési időkben rendkívül nagy különbségeket okoz. Bár pontos számításaink szerint a gátmagasság ezekben a rendszerekben alig változik, a $[H,H,C,S]$ és $[H,H,C,Se]$ rendszerek esetében a $[H,H,C,O]$ rendszerénél tapasztaltnál szélesebb gátat számítunk. Ez természetesen azzal függ össze, hogy az átmeneti állapotot jellemző imaginárius frekvencia legnagyobb a $[H,H,C,O]$ rendszerénél. A gát szélességében tapasztalható kis különbségek is rendkívüli mértékben megváltoztatják az izomerizációs reakció felezési ideje.

Az általam az alagúteffektus kapcsán meghatározott kvalitatív eredményeket a számítások maradványhibái nem befolyásolják. A számításaim során kapott geometriai adatok, frekvenciák, dipólus nyomatékok és relatív energiák ugyanakkor kvantitatív értékek, melyek maradványhibája többnyire jóval kisebb 1%-nál.