

A nagyfelbontású molekulaszpektroszkópiától a termokémiáig

Simkó Irén, III. évf. vegyész

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Témavezetők: **Dr. Császár Attila** egyetemi tanár
ELTE TTK Fizikai Kémia Tanszék
Dr. Furtenbacher Tibor tudományos munkatárs
ELTE TTK Fizikai Kémia Tanszék

A nehézvíz termokémiai tulajdonságainak ismerete nagyon fontos számos tudományos és műszaki területen, pl. az atomenergia-iparban. Ezen alkalmazások megkövetelik a nehézvízre vonatkozó nagy pontosságú spektroszkópiai és termokémiai adatok ismeretét, s mindezt egy rendkívül széles hőmérsékleti tartományban, nagyjából 0 és 6000 K között.

2012-ben az IAPWS [1] (International Association for the Properties of Water and Steam) elindított egy olyan programot, mely új nemzetközi állapotegyenlet fejlesztését tűzte ki célul a nehézvízre. A standard állapotegyenlet meghatározásához ismerni kell az ideális gáz termokémiai függvényeit, hogy ki lehessen számítani a reális rendszer tulajdonságait, pl. a hőkapacitását, az entalpiát és az entrópiát. Az IAPWS kutatói által megfogalmazott követelmény az, hogy a teljes 0-6000 K hőmérsékleti intervallum minél jelentősebb részén az ideális gáz hőkapacitás adatok legalább 0,01 % pontossággal kerüljenek kiszámításra.

TDK munkám során a három nehézvíz izotopológ ($D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$ és $D_2^{18}O$) esetén tettem kísérletet arra, hogy minden eddiginél pontosabb hőmérsékletfüggő termokémiai adatokat állítsak elő úgy, hogy egyben lehetőségem legyen megbecsülni a számított termokémiai függvények pontosságát (bizonytalanságát) is. Ehhez nagyfelbontású spektroszkópiai mérésekből rendelkezésre álló „kísérleti” és nagy pontosságú kvantumkémiai számítások eredményeként keletkező kötött rezgési-forgási energiaszinteket használtam fel. Munkám során vizsgáltam olyan régi és új eljárásokat, melyeket a pontos termokémiai függvények meghatározására lehet alkalmazni, teszt rendszernek a $H_2^{16}O$ molekulát használtam [2].

A partíciós függvény kiszámítására legjobbnak talált (direkt összegzéses) eljárás rendkívül munka és erőforrás igényes, így vizsgáltam olyan közelítő módszereket, melyek a pontos ideális gáz termokémiai függvények meghatározásakor megkívánt kutatási erőfeszítést jelentősen csökkenthetik.

Vizsgáltam a partíciós függvény és a számított termokémiai függvények bizonytalanságát. A hiba két fő forrásának az energiaszintek bizonytalansága és a disszociációs határ közelében található kötött állapotok számának bizonytalansága adódott.

További érdekes részét képezték munkámnak azok a megfontolások, melyeket a rezgési-forgási energiaszintek eloszlása kapcsán tettem. Ezek vizsgálatára azért kerítettem sort, mert az energiaszintek eloszlása meghatározza az energiasűrűséget, ennek ismerete pedig elvezet az állapotösszeg, majd a termokémiai mennyiségek számításához.

Összefoglalva a munkám során megkíséreltem az IAPWS követelményének megfelelő (0,01 %-os pontosságú) termokémiai függvények meghatározását a nehézvíz izotopológokra. A $D_2^{16}O$ molekula esetén 3000 K-ig tartható a kívánt pontosság, míg a másik két izotopológ esetén kb. 2000 K felett már nagyobb lesz a bizonytalanság, de mindhárom esetben sem nő 1 % fölé a hiba 6000 K-en.

[1] <http://iapws.org/>

[2] Furtenbacher, T., Szidarovszky, T., Hruby, J., Kyuberis, A. A., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Tennyson J., Császár A. G., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, nyomtatás alatt, (2016)

[3] Simkó, I., Furtenbacher, T., Hruby, J., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Tennyson J., Gamache, R. R., Szidarovszky, T., Dénes, N., Császár A. G., beküldés alatt, (2016)