fizikai szemle

2018/4

Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat Küldöttgyűlése

Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat 2018. május 12-én, szombaton 10:00 órai kezdettel tartja Küldöttgyűlését[1] az Eötvös Loránd Tudományegyetem északi épülettömb 7.14-es termében (Budapest XI. Pázmány Péter sétány 1/A). A Küldöttgyűlés nyilvános, azon bárki részt vehet. A vitákban a Társulat tagjai részt vehetnek, felszólalhatnak, de a szavazásban csak a területi és szakcsoportok által megválasztott, küldöttigazolvánnyal[2] rendelkező küldöttek vehetnek részt.

A Küldöttgyűlés a hagyományos, napirend előtti, szakmai előadással kezdődik, amelyet

Tél Tamás (ELTE): ***Mitől örvény egy örvény? Festékcsapdázó kísérletek kevés elmélettel***

címen tart.

Az ELFT Elnöksége által javasolt napirendi pontok:

1. A levezető elnök megnyitója
2. A napirend elfogadása
3. A Szavazatszámláló Bizottság és a jegyzőkönyv-hitelesítők felkérése
4. Főtitkári beszámoló

4.1 A Társulat 2017. évi közhasznúsági jelentése

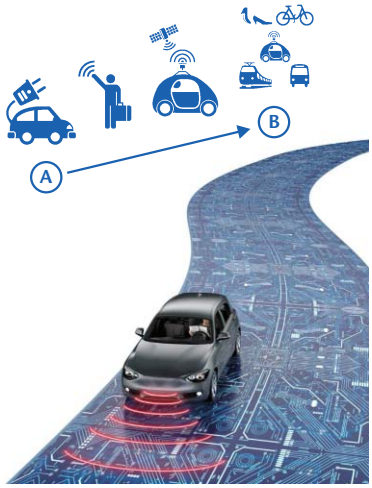
4.2 A Társulat 2018. évi költségvetése

5. A Felügyelő Bizottság jelentése
6. Az Elnökség javaslata az Alapszabály módosítására
7. Az Elnökség javaslata a Küldöttgyűlés által odaítélhető társulati érmekre és tiszteletbeli elnökre
8. Vita a 4–7. és pontonkénti nyílt szavazás a 4–6. napirendi pontokról
9. Titkos szavazás a Küldöttgyűlés által odaítélhető társulati érmekről és a tiszteletbeli elnöki címről
   Szünet
10. A szavazás eredményének kihirdetése
11. A társulati érmek és a tudományos díjak átadása
12. Zárszó

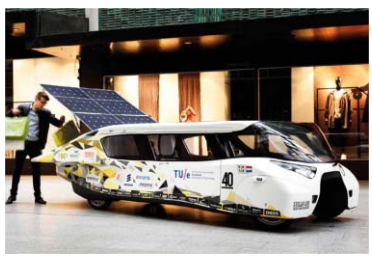
[1] Ha a Küldöttgyűlés a meghirdetett időpontban nem lenne határozatképes, akkor 10:30-ra ismét összehívjuk, és a Küldöttgyűlés a napirend előtti szakmai előadás után kezdi meg munkáját. Az ilyen módon ismételten összehívott Küldöttgyűlés – tekintet nélkül a megjelent küldöttek létszámára – határozatképes.

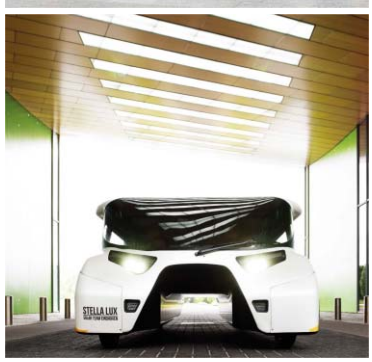
[2] Kérjük, hogy a küldöttek a küldöttigazolványukat hozzák magukkal és azt a regisztrációnál mutassák be.

KÖZLEKEDNI KELL...



Integrált közlekedés




Energiapozitív személyautó

Jelen számunk 137. oldalától kezdődően olvashatjuk *Kirsch Éva* színvonalas beszámolóját a 61. Országos Fizikatanári Ankétról. Az írásból kitűnik, hogy sok tanárkollégánknak van kiváló, új ötlete a tanulói érdeklődés felkeltésére. Ez és az *Europhysics Newsban* nemrég megjelent két cikk adta az ötletet, hogy felhívjam a figyelmet egy, a fizikával sok területen érintkező és sokakat érdeklő témára: az autózás, a közúti szállítás már megkezdődött forradalmára. Az első cikk [1] arról győz meg, hogy ezen ugrásszerű változás alapjai, az elektromos hajtású és önvezető autók, az akkumulátorok, a közösségi autóhasználat és a big data már rendelkezésre állnak, integrálásukra van szükség. Az elektromos járművek elterjedésének alapja a csökkenő árú akkumulátorok rohamos fejlődése. A széles fordulatszám-tartományban nagy nyomatékú elektromotor egyetlen mozgó alkatrésze a rotor, így felépítésük és karbantartásuk sokkal olcsóbb, mint a bonyolult belső égésű motoroké és sebességváltóké. A közösségi autózás a magas kihasználtság előnyeit biztosíthatja: ma egy átlagos személyautó idejének csak 5%-ában mozog, évi 15–20 ezer km-t fut, szemben a megosztott autók 100 000 km-ével. A megosztás rengeteg parkolóhelyet tesz feleslegessé, kevesebb garázs kell a munka- és lakóhelyek közelében. A szenzorok és a digitális döntéshozó és válaszadó elektronika fejlődésével már működnek önvezető autók, elterjedésükhöz jogszabályalkotásra és közösségi elfogadtatásra van szükség. A big data alkalmazások fokozzák a várható változásokat: egy „közlekedési felhőben” összegyűjtött adattömeg segítségével valós időben irányíthatók az önjáró járművek dugók, balesetveszélyes útszakaszok elkerülésére, a forgalom koordinált optimalizálására. Mindezek hátterében rengeteg fizika rejlik: akkumulátorok fejlesztése, energiaátalakítás, elektromotorok, hely- és sebességérzékelés, adatátvitel stb.

A másik írás [2] arról számol be, hogy a hollandiai Eindhoveni Műszaki Egyetem diákjainak egy lelkes csoportja energiapozitív családi – 4 személy és megfelelő mennyiségű csomag befogadására alkalmas – autó prototípusát készítette el. Energiapozitív, mert a működéséhez kizárólag napenergiát használó jármű, ha nincs úton és telepeit már feltöltötte, akkor a ház akkumulátorait tölti. Az energiahatékonyság-növelés fizikai alapja, hogy állandó sebesség mellett az energiaszükségletet a haladást fékező erő – a légellenállás és a kerekek gördülési ellenállása – leküzdéséhez szükséges munka jelenti. Az F_l légellenállási erő $\frac{1}{2}\rho v^2 C_l A$, ahol ρ a levegő sűrűsége, v a sebesség, C_l a jármű légellenállási együtthatója, A a frontális felület. A gördülési ellenállásból adódó F_g erő $C_g(1+v/Q)mg$, ahol C_g a gördülési ellenállás együtthatója, Q a gördülési ellenállás enyhe sebességfüggése miatti paraméter, mg a jármű súlya. Az állandó v sebesség tartásához szükséges teljesítmény: $P = Fv$, tehát a légellenállással szembeni teljesítményigény v^3-nal arányos. Nagy sebességnél ez a domináns járulék, ezért kell a frontális felületet és a C_l-t csökkenteni. Az alacsony gördülési ellenállás érdekében alacsony súrlódású abroncsokat – kerékbe integrált, *in-wheel* motorokkal – választottak és a jármű tömegét könnyű, szálerősítéses műanyag alkalmazásával minimalizálták. A jármű 5,84 m^2-es tetején helyezték el a 381 szilícium-egykristály napelemcellát, ami 1,5 kW csúcsteljesítményre képes. A napenergia-hasznosítás maximalizálására a cellák felületére parányi prizmák rétegét építették, így biztosítva, hogy a napsugarak mindig közel merőlegesen érkezzenek a cellákra. Ezzel igen magas, 23,9%-os energiaátalakítási hatásfokot értek el. Az akkumulátorrendszer 1224 darab 3450 mAh-s Li-ion telepből áll 15,2 kWh kapacitással. A tárolt és a menet közben termelt elektromos energiával az autó naponta 700–1000 km-t tud megtenni. Az autó tömege 375 kg, maximális sebessége 125 km/h. Az energiapozitív autó koncepcióját így bizonyítva megállapítják továbbá, hogy a napelemek és az akkumulátorok várható javulásával az ilyen járművek elérhetővé válhatnak a fenntartható személyszállítás számára.

Lendvai János
főszerkesztő

[1] https://www.europhysicsnews.org/articles/epn/pdf/2017/03/epn2017483p21.pdf

[2] https://www.europhysicsnews.org/articles/epn/pdf/2017/03/epn2017483p13.pdf

Fizikai Szemle

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT

A Mathematikai és Természettudományi Értesítőt az Akadémia 1882-ben indította
A Mathematikai és Physikai Lapokat Eötvös Loránd 1891-ben alapította

Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat havonta megjelenő folyóirata.
Támogatók: a Magyar Tudományos Akadémia Fizikai Tudományok Osztálya, az Emberi Erőforrások Minisztériuma, a Magyar Biofizikai Társaság, a Magyar Nukleáris Társaság és a Magyar Fizikushallgatók Egyesülete

Főszerkesztő:
Lendvai János

Szerkesztőbizottság:
Bencze Gyula, Biró László Péter, Czitrovszky Aladár, Füstöss László, Gyürky György, Hebling János, Horváth Dezső, Horváth Gábor, Iglói Ferenc, Kiss Ádám, Koppa Pál, Ormos Pál, Papp Katalin, Simon Ferenc, Simon Péter, Sükösd Csaba, Szabados László, Szabó Gábor, Takács Gábor, Trócsányi Zoltán, Ujvári Sándor

Műszaki szerkesztő:
Kármán Tamás

A folyóirat e-mailcíme:
szerkesztok@fizikaiszemle.hu
A lapba szánt írásokat erre a címre kérjük.

A beküldött tudományos, ismeretterjesztő és fizikatanítási cikkek a Szerkesztőbizottság, illetve az általa felkért, a témában elismert szakértő jóváhagyó véleménye után jelenhetnek meg.

A folyóirat honlapja:
http://www.fizikaiszemle.hu

A címlapon:
Botz Csilla tanárnő (BGSZC Budai Középiskolája) és Pázmándi Péter mentor (MTA Wigner FK) a sokszálas müonkamra építése közben, fizikatanári gyakorlat a CERN-ben, 2017-ben.

TARTALOM

Lendvai János: Közlekedni kell… 109

Demes Sándor: Kénmolekulák fragmentációja 111
Elektronok által kiváltott egyidejű ionizáció és széttöredezés (disszociatív ionizáció) jelenségeinek bemutatása

Opitz Andrea, Forczek Bianka: A rejtélyes Vénusz 115
Mit tudunk Földünk testvérbolygójáról, amelynek titokzatosságát átlátszatlan vastag felhőzete és a felszínén uralkodó embertelen körülmények biztosítják

Börzsönyi Tamás, Szabó Balázs, Somfai Ellák, Török János: Elnyújtott alakú részecskék rendeződése nyíró áramlásban 118
Melyek a hasonlóságok és különbségek az úszó farönkök, búza- vagy rizsszemek, baktériumok, nanorészecskék, hosszúkás molekulák nyíró áramlás hatására bekövetkező rendeződésében

A FIZIKA TANÍTÁSA

Horváth Dezső: Magyar tanárok és diákok részecskefizikai oktatása a CERN-ben 124
Magyar fizikatanárok és diákok színes programjai a világ legnagyobb kutatóintézetében

Kiss Miklós: Relativitáselméletről középiskolában – másként 131
A mágneses mező vonatkoztatási rendszertől való függésének bemutatása középiskolai szinten

Stonawski Tamás, Gálik Tamás: Vízhőmérő? Majd, ha fagy! 133
A víz hőtágulásának hőmérsékletfüggése nehézséget okoz, de éppen ezért alkalmas a folyadékok hőtágulásán alapuló hőmérsékletmérés fizikai alapjainak megismertetésére

Kirsch Éva: A Fizikatanári Ankét interferenciái és rezonanciái 137
Beszámoló a 61. Középiskolai Fizikatanári Ankét és Eszközbemutatóról

KÖNYVESPOLC

Mester András, Horváth András (szerk.): Országos Szilárd Leó Fizikaverseny 2011–2016 (*Radnóti Katalin*) 142

HÍREK – ESEMÉNYEK

Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat Küldöttgyűlése – meghívó 109

Jarosievitz Beáta: Fizikai kísérletek, nem csak tudósoknak 143

J. Lendvai: Changes in transportation
S. Demes: Fragmentation of sulfur molecules
A. Opitz, B. Forczek: Mysterious Venus
T. Börzsönyi, B. Szabó, E. Somfai, J. Török: Ordering of elongated particles in shear flow

TEACHING PHYSICS

D. Horváth: Hungarian teachers and students learn particle physics at CERN
M. Kiss: Theory of relativity in high school – otherwise
T. Stonawski, T. Gálik: Water thermometer? Then if it is freezing!
É. Kirsch: Report on the 61st Conference of Hungarian physics teachers

BOOKS, EVENTS

Fizikai Szemle MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT megjelenését támogatják:

KÉNMOLEKULÁK FRAGMENTÁCIÓJA

Demes Sándor
MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen

A különböző molekuláris ütközések során gyakran figyelhetők meg a széttöredezési, vagy más néven fragmentációs folyamatok. Széttöredezés alatt azon folyamatokat értjük, amelyek során egy adott kémiai összetételű molekula kisebb molekuláris és atomi termékekre – fragmentumokra – esik szét. Az ilyen folyamatokat gyakran említik még molekula-disszociáció vagy szétesés néven is. Ezen jelenségek nagyon gyakran figyelhetők meg a természetben, például a kozmikus háttérsugárzás esetében, az alkalmazási területeket említve pedig az gyógyászatban fontos sugárterápia vagy a számítógépes tomográfia módszereinél is találkozhatunk velük. Az ionbesugárzás például számos töltött részecskét generál az élő sejtek molekuláiban, ami a legtöbb esetben bonyolult másodlagos folyamatokhoz – ionizációhoz, elektronbefogáshoz, gerjesztéshez vagy széttöredezéshez – vezethet. Az ilyen összetett, többlépcsős folyamatok megértése a fizika mai fejlettségi szintjén sem egyszerű feladat. Így a töltött részecskék – elektronok, ionok, pozitronok – molekulákkal való ütközéseinek kísérleti és elméleti vizsgálata a modern fizikai alapkutatások egyik fontos ágát képezik.

A széttöredezési folyamatok nagyon különbözők lehetnek, például attól függően, mi váltja ki őket. A legtöbb esetben, főleg töltött részecskékkel való ütközések során, a semleges céltárgymolekulák maguk is töltött vagy részben töltött fragmentumokra esnek szét. Elektronokkal való ütközések esetében ezt a következő reakcióegyenlet mutatja:

$$M_0 + e^- \rightarrow \sum_i M_i^{k_i} + \sum_j A_j^{k_j} + \sum_l e_l^-, \qquad (1)$$

ahol M_0 a kezdeti semleges molekula, M_i és A_j a fragmentáció során keletkező, töltött és semleges molekuláris és atomi fragmentumok, k a fragmentumok töltésállapota. Ezen végtermékek atomjainak teljes összege – magától értetődően – mindig megegyezik a kezdeti molekula atomszámával. Az ütközések során – természetesen – ettől jócskán eltérő folyamatok is lejátszódhatnak, például sok esetben megfigyelhető a molekulák elektronikus és rezgési gerjesztése, vagy akár az elektronbefogás jelensége is, amelynek során negatív ionok keletkezhetnek. A szétesési folyamatok során létrejövő molekuláris vagy atomi fragmentumok töltésállapota különböző lehet, keletkezhetnek csak és kizárólag semleges molekulák (disszociáció), de nagyobb ütközési energiáknál akár többszörösen ionizált végtermékek is. Amint az ütközés energiája eléri a molekulára jellemző ionizációs energia küszöbértékét, a legvalószínűbb folyamat az ionizáció lesz, ahogy pedig az energia tovább növekszik, a különböző fragmentációs csatornák is egyre valószínűbbé válnak. A továbbiakban ez a két folyamat lesz a domináns, és e munkában is ezek kerülnek részletesebb bemutatásra.

Kutatásaink során elsősorban az elektronok által kiváltott egyidejű ionizáció és széttöredezés jelenségeire koncentráltunk. Ez utóbbi komplex folyamatot *disszociatív ionizációnak* (DI) is nevezzük. Létezik néhány általános fogalom és mennyiség e folyamatok jellemzésére, amelyek a következők: I ionizációs energia és E_a elektronaffinitás, D disszociációs és E_{AP} megjelenési küszöbenergiák. Ezen mennyiségek – az ütközési folyamatok esetében – mind a különböző molekuláris és ionfragmentumok képződéséhez köthetők [1, 2].

Az ionizációs energia és az elektronaffinitás az adott molekulára (illetve atomra) jellemző mennyiségek, amelyek általános esetben nagyon gyengén vagy egyáltalán nem függnek a töltésváltozást kiváltó jelenség fajtájától. Az első paraméter azt az energiamennyiséget mutatja, amelyet a molekulával (atommal) közölnünk kell ahhoz, hogy leválasszunk egy elektront a leggyengébben kötött elektronpályájáról. Molekulák esetében ez az energia általában 7–15 eV közé tehető. Az elektronaffinitás definíciója is ez utóbbihoz hasonló – ez a molekulára (atomra) jellemző olyan energiamennyiség, amelyet ahhoz szükséges közölnünk vele, hogy egy szabad elektron befogódjon a legerősebben kötött betöltetlen elektronpályájára. Fontos megemlíteni, hogy az elektronbefogás rezonáns folyamat, azaz effektíven csak egy meghatározott, kisebb energiatartományban mehet végbe, míg az ionizáció folyamata az ionizációs küszöböt meghaladva gyakorlatilag bármilyen energián végbemegy. Ezen kívül az elektronbefogáshoz feltétlenül szükséges legalább egy szabad elektron is, amelynek forrásául legtöbb esetben az ütközésben részt vevő lövedékion elektronjai, elektronbombázás során pedig maguk a lövedékelektronok szolgálhatnak.

Az írás az Eötvös Loránd Fizikai Társulat szegedi Vándorgyűlésén elhangzott előadás kibővített, frissített változata.

A szerző köszöni témavezetőinek, *Remeta Eugene*-nak, *Juhász Zoltánnak, Bene Erikának* és munkatársainak, *Sulik Bélának, Gulyás Lászlónak, Kövér Ákosnak, Kovács Sándornak* és *Herczku Péternek* a támogatást és hasznos tanácsokat, továbbá *Néstor Aguirre*-nek és kutatócsoportjának a statisztikai számításoknál nyújtott segítséget. A projekt a Nemzetközi Visegrádi Alap EaP ösztöndíjának (szerz. szám: 51600934), valamint a NIIF Intézet HPC szuperszámítógéprendszerének támogatásával valósulhatott meg.

Demes Sándor 2013-ban végzett az Ungvári Nemzeti Egyetem villamosmérnöki szakán. 2013–2016 között az Ukrán Tudományos Akadémia Elektronfizikai Kutatóintézetének doktorandusza. Jelenleg az MTA Atommagkutató Intézetének tudományos segédmunkatársa. Kutatási területe az elektron-molekula, valamint az ion-molekula ütközések során lejátszódó folyamatok elméleti vizsgálata.

Az utóbbiaknál jóval összetettebb fragmentációs folyamatokat mennyiségileg a disszociációs és megjelenési küszöbenergiák jellemzik. Mindkettő definíciója hasonló. Az előbbi arra az energiára utal, amit a molekulával ahhoz kell közölnünk, hogy az semleges termékekre bomoljon szét. A megjelenési küszöbenergiát, mint energetikai paramétert a töltött ionok esetében használjuk, mégpedig azon energia jellemzésére, amit ahhoz szükséges közölnünk a semleges céltárgymolekulával, hogy abból legalább egy ionizált termék (ionfragmentum) keletkezzen. Mindkét mennyiség függ a reakció-útvonaltól és reakciócsatornától, azaz a széttöredezés során keletkező összes fragmentum állapotától. Például egy semleges kénmolekulából keletkező ionfragmentum reakciócsatornája a következőképpen írható le:

$$S_n + e^- \rightarrow S_k^+ + (n-k)\,S + 2\,e^-, \tag{2}$$

ahol n és k a kezdeti és végállapoti kénmolekulák atomjainak számát mutatják. Ezen a csatornán pozitív töltésű ionfragmentumok, valamint semleges töltésű atomok keletkeznek. Ezen kívül – természetesen – rengeteg, ettől eltérő reakciócsatornát is megfigyelhetünk, ahol semleges molekulák, negatív ionok, vagy akár gerjesztett állapotú fragmentumok is keletkezhetnek.

Érdemes megemlíteni, hogy a pozitív ionok energetikai jellemzői különböző kísérleti módszerekkel (például tömegspektrométerekkel) könnyen mérhetők, a semleges fragmentumok viszont sokkal nehezebben kimutathatók, emiatt a fent említett folyamatokban a reakciócsatorna teljes egészében ritkán ismert. A megjelenési küszöbenergia akkor lesz minimális, ha a keletkező fragmentumok semelyike sem lesz gerjesztett állapotú (vagyis a folyamat során alapállapotban képződnek), valamint nem rendelkezik számottevő kinetikus energiával.

Amikor az E_{AP} energia meghatározásáról beszélünk, figyelembe kell vennünk az összes keletkező fragmentum állapotát a reakcióban. Amennyiben tehát a fragmentumionokat regisztráljuk a DI-mérések során, az egyben az összes keletkező termék állapotáról nyújt számunkra információt. A mérésekben regisztrált ionfragmentumok egy időben több reakciócsatornán keresztül is keletkeznek, viszont az adott ionokra jellemző fragmentációs csatornák egymáshoz viszonyított valószínűségét nem lehet pontosan meghatározni. Emiatt a legtöbb esetben nem ismert, hogy a megfigyelt ionfragmentumok melyik reakciócsatornán, milyen mennyiségben keletkezhetnek.

A kén mind tudományos, mind ipari szempontból nagyon fontos anyag [3, 4]. Az asztrofizikában például kéntől származó emissziót mértek az Jupiter Io holdjának atmoszférájából és ionoszférájából [5]. Ehhez hasonló emissziót mértek üstökösöknél is [6]. Korábbi munkákban már azt is kimutatták, hogy S_n-molekulák esetében a (2) reakcióegyenlet szerinti, elektronütközés által kiváltott DI-folyamatok megközelítőleg 9,5 eV energiától válnak meghatározóvá [4].

Az S_k^+-ionfragmentumok S_n-molekulákra viszonyított megjelenési küszöbenergiáit legegyszerűbben a következő számítási módszerrel határozhatjuk meg:

$$\begin{aligned} E_{AP}\,\frac{S_k^+ - (n-k)\,S}{S_n} &= \\ &= E_t\left(S_k^+\right) + (n-k)\,E_t(S) - E_t\left(S_n\right) = \\ &= D\,\frac{S_k - (n-k)\,S}{S_n} + I\left(S_k\right), \end{aligned} \tag{3}$$

ahol az E_t a teljes alapállapoti elektronikus energia, a D és I mennyiségek pedig a disszociációs és ionizációs energiák értékeit mutatják. Jelen esetben az S_k^+ fragmentummegjelenési küszöbenergia megegyezik n számú semleges kénatom kötési energiájának, valamint az adott ionfragmentum ionizációs energiájának összegével. A cikk további részében az első elméleti számítások eredményei kerülnek bemutatásra, amelyet a kisebb kénmolekulák (más néven klaszterek) megjelenési küszöbenergiáinak és egyéb energetikai jellemzőinek meghatározása érdekében végeztünk. E számítások a fellelhető kísérleti eredményekkel is összevetésre kerülnek.

Elméleti módszer

A kénmolekulák, valamint a semleges és ionizált fragmentumok teljes elektronikus energiáit a sűrűségfunkcionál (DFT) és a Hartree–Fock (HF) kvantumkémiai módszerek [7, 8], továbbá a nyílt forráskódú GAMESS számítógépes programcsomag [9] segítségével határoztuk meg. Mindkét elméleti módszer a bonyolultabb molekularendszerek vizsgálatakor – egyszerűségük és viszonylag nagy pontosságuk miatt – széleskörűen használt a kvantumkémiában. A sűrűségfunkcionál számításokat a B3PW91 típusú hibrid kicserélődési-korrelációs funkcionál felhasználásával végeztük. A Hartree–Fock-módszerrel meghatározott teljes energiákat a Moller–Plesset-féle másodrendű perturbációs elmélet (MP2) – ez magába foglalja az elektronok közötti korrelációból származó hatások leírását is – segítségével pontosítottuk.

A kezdeti molekulamodellek megalkotásához az irodalomban fellehető adatokra támaszkodtunk [10, 11], majd az egyensúlyi állapot elérése érdekében geometriai optimalizálást hajtottunk végre a molekulák szerkezetén. A kénmolekulák egyensúlyi szerkezetének meghatározását követően az S_k^+-ionfragmentumok adiabatikus energetikai paramétereit számoltuk ki. Az adiabatikus mennyiségek meghatározásánál a semleges és az ionizált fragmentumok egyensúlyi állapotai közötti energiakülönbségeket vettük figyelembe.

Az ionizációs és disszociációs energiák, valamint az elektronaffinitások elméleti úton és kísérletileg meghatározott értékeit néhány kénmolekula esetében az

1. táblázat

Néhány kénmolekula ionizációs és disszociációs energiájának, valamint elektronaffinitásának elméleti értékei és kísérleti adatai

energetikai paraméterek	a számítások eredményei (eV)		kísérleti eredmények, (eV)
	DFT/B3PW91	HF/MP2	
		S_2	
E_a	1,66	1,45	1,565±0,050 [13]
I	9,65	9,17	9,356±0,002; 9,6±0,2 [12]; 9,40 ± 0,05 [13]
$D(2S/S_2)$	4,50	4,03	4,45 [14]
		S_6	
E_a	1,73	1,48	3,210±0,070 [13]
I	8,72	8,39	8,5±0,3 [13]; 9,2±0,2 [12]; 9,00±0,03 [13]
$D(S_5+S/S_6)$	4,48	3,98	
		S_8	
E_a	2,09	1,50	3,590±0,050 [13]
I	8,06	7,52	9,3±0,2 [12]; 9,04±0,03 [12]; 7,3±0,3 [13]
$D(S_7+S/S_8)$	2,54	2,36	

1. táblázatban vetettük össze. Összességében jól egyeznek a vizsgált mennyiségek számolt és mért értékei. Megfigyelhető azonban, hogy az elméletek szisztematikusan alulbecslik az elektronaffinitások kísérleti értékeit, az eltérés a molekulák atomszámával együtt növekszik. Ez főképp az 5 atomnál többet tartalmazók esetében szembetűnő. Az S_6 és S_8 molekulák ionizációs energiáinak számolt értékei is körülbelül 0,5–1,5 eV-tal alábecsülik a kísérleti eredményeket. Véleményünk szerint ez a jelenség az elméleti modell kisebb-nagyobb hiányosságaival magyarázható. A számítások során például nem vettük figyelembe a molekulák rezgési energiáit, azaz csak a teljes elektronikus energiát határoztuk meg a hipotetikus 0 K hőmérsékleten. A részecskék hőmozgásából eredő hatások egyes esetekben akár 1 eV energiakülönbözetet is jelenthetnek. Az elmélet további hiányosságait az általánosság és érthetőség megőrzése érdekében nem taglaljuk. Az *1. táblázat* adatait a továbbiak során csak a megfelelő becslésekhez használjuk fel.

Eredmények és következtetések

Az S_k^+-ionfragmentumok megjelenési küszöbenergiái kísérletileg jól meghatározhatók a parciális kilépési hatáskeresztmetszetek mérésével, ahogy azt a [3, 4, 15, 16] munkák is mutatják. Az S_k^+-ionokra vonatkozó adiabatikus elméleti E_{AP}^{th} megjelenési küszöbenergia-értékeket a (3) képlet alapján határoztuk meg. Ezek közül néhányat összevetettünk a fellelhető kísérleti adatokkal (*2. táblázat*).

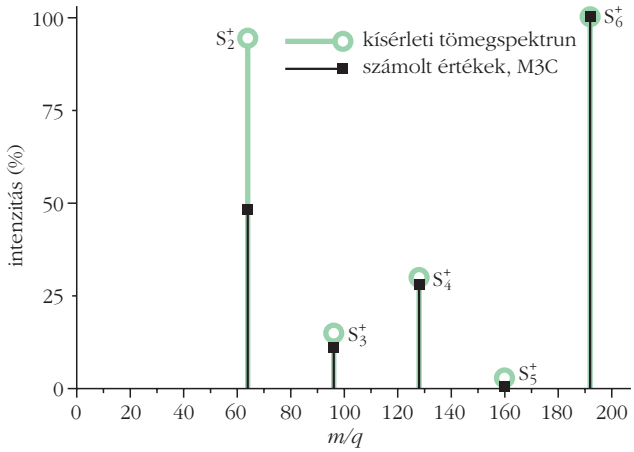
Az *1. táblázatban* bemutatott eredményekkel összhangban, ez esetben is elmondható, hogy általánosságban jó egyezés tapasztalható az S_k^+-ionfragmentumok keletkezési küszöbenergiáinak általunk számolt és a kísérletileg meghatározott értékei között. A legjobb összeegyeztethetőség az elméleti és a mért értékek között az S_8-molekula disszociatív ionizációja során tapasztalható. Az összes vizsgált csatorna közül azonosítható legalább egy olyan „kedvező" reakciócsatorna, amelynél nagyon magas szintű egyezés tapasztalható a kísérlet és az elmélet között. Meglepő módon az S^+ és az S_2^+ ionfragmentumok esetében is fennáll ez a következtetés, ez esetben azonban körülbelül 0,5-0,9 eV nagyságrendű eltérés tapasztalható a számolt és mért értékek között. Az S_6-molekula disszociatív ionizációja esetében valamivel nagyobb eltérés mutatkozik. Itt az elmélet körülbelül 0,3–1,2 eV-tal – szintén – túlbecsüli a kísérleti értékeket. Véleményünk szerint ezen eltérésekhez – többek között – az előbbi fejezetben már taglalt rezgési folyamatok leírásának elhanyagolása vezethet. Az S^+/S_2, valamint S_2^+/S_2 reakciócsatornák esetében a megjelenési küszöbenergiák kísérleti és elméleti értékei között jó egyezés tapasztalható.

Fontos megemlíteni *Zavilopulo* és munkatársai írását [4], amelyben kimutatták, hogy a kénatomok egy molekulára viszonyított átlagos száma a kezdeti semleges molekula-

2. táblázat

A különböző S_n molekulák (n = 2, 6, 8) disszociatív ionizációja során keletkező S_k^+ ionfragmentumok megjelenési küszöbenergiái

S_k^+ ion	reakciócsatorna	megjelenési küszöbenergiák elméleti értékei, E_{AP}^{th} (eV)		megjelenési küszöbenergiák kísérleti értékei, E_{AP}^{exp} (eV)
		DFT/B3PW91	HF/MP2	
		$E_{AP}(S_k^+/S_8)$, k = 1, 3, 4, 5		
S_5^+	$S_8 \rightarrow S_5^+ + S_3 + e^-$	10,60	11,04	10,2 [13]; 8,7±0,2 [4]
S_4^+	$S_8 \rightarrow S_4^+ + 2S_2 + e^-$	12,97	14,01	12,5±0,3 [13]; 10,3±0,2 [4]
S_3^+	$S_8 \rightarrow S_3^+ + S_3 + S_2 + e^-$	12,62	12,23	12,6±0,5 [13]; 10,2±0,2 [4, 16]
S_3^+	$S_8 \rightarrow S_3^+ + S_5 + e^-$	12,68	12,25	
S^+	$S_8 \rightarrow S^+ + S_4 + S_3 + e^-$	11,07	10,84	10,30±0,2; 10,36±0,1 [4]
		$E_{AP}(S_k^+/S_6)$, k = 2, 4		
S_4^+	$S_6 \rightarrow S_4^+ + S_2 + e^-$	12,19	13,15	11,94±0,05 [13]; 10,3±0,2 [4]
S_2^+	$S_6 \rightarrow S_2^+ + 2S_2 + e^-$	12,04	11,50	12,8±1,0 [13]; 9,55±0,2 [4]; 9,6±0,2 [16]
S_2^+	$S_6 \rightarrow S_2^+ + S_4 + e^-$	12,35	11,61	
		$E_{AP}(S_k^+/S_2)$, k = 1, 2		
S_2^+	$S_2 \rightarrow S_2^+ + e^-$	9,65	9,17	9,6±0,2 [12,16]; 9,55±0,2 [4]
S^+	$S_2 \rightarrow S^+ + S + e^-$	14,99	13,80	13,5±0,5 [14]; 14,74±0,01 [13]



1. ábra. Az S_6-molekula 70 eV-os elektronbombázása során mért kísérleti tömegspektrum, összevetve az M3C elméleti számítások eredményével.

gázban, vagyis a céltárgymolekulák mérete erősen függ a gáz hőmérsékletétől. Ennek egyenes következményeként a kísérletek során nem kimutatható, hogy a DI-folyamatok során regisztrált S_k^+-ionok melyik semleges S_n-molekulából származnak, emiatt a reakciócsatornákhoz tartozó ismeretek a kísérletek során még hiányosabbak. Elméleti számításainkkal többek között pont erre a problémára keressük a megoldást, és ahogy fentebb bemutattuk, sok esetben kielégítő válaszokat kaptunk arra, hogy a vizsgált pozitív ionfragmentumok milyen fragmentációs csatornán keletkeznek a legnagyobb valószínűséggel.

Kutatásainkat ezután a DI-folyamatok során megfigyelt reakciócsatornák valószínűségi eloszlásának meghatározásával folytattuk. A kénmolekulákon végzett kvantumkémiai számítások eredményei további számítások kiindulópontjaiként szolgáltak. A fentiekben leírt energetikai és szerkezeti paraméterek felhasználásával – *Néstor Aguirre* kutatócsoportjával együttműködve, a Mikrokanonikus Metropolis Monte-Carlo-módszert alkalmazva, az M3C programcsomag segítségével – statisztikai számításokat végeztünk [17], és sikerült meghatároznunk az S_6-molekula lehetséges fragmentációs csatornáinak valószínűségi eloszlását.

A számítások ellenőrzéseképpen eredményeinket összevetettük az S_6-molekula 70 eV-os elektronbombázása során mért tömegspektrumával, amelyet a NIST tömegspektrum-adatbázisában rögzítettek [18]. Az összehasonlítás eredményeit az *1. ábra* mutatja.

Összességében elmondható, hogy jó egyezés figyelhető meg az elméleti és a kísérleti intenzitások között, a 64 m/q értéknél megfigyelt S_2^+-ion kivételével, ahol az elméleti számítások körülbelül kétszeres faktorral becsülik alá a mért értéket. Ez utóbbi esetben egy olyan folyamat is szerepet játszhat, amelyet – valamilyen oknál fogva – nem vettünk figyelembe. Több olyan ok is valószínűsíthető, amivel magyarázható a fentiekben tapasztalt eltérés a kísérletektől. Az egyik ilyen folyamat egy reakciós barrier jelenléte (valószínűleg egy magasan fekvő átmeneti állapot) némelyik fragmentációs csatorna reakció-útvonalán. Az eltérést ezen kívül a sűrűségfunkcionál módszer pontatlansága is okozhatja. Emiatt a közeljövőben újabb *ab initio* számításokat tervezünk végezni – magasabb szintű kvantumkémiai módszerek segítségével, amellyel majd korrigáljuk az M3C statisztikai szimulációk eredményeit – a kénmolekulák szerkezetének és energiáinak meghatározására.

Összegzés

Átfogóan tanulmányoztuk – különböző kvantumkémiai elméleti módszereket alkalmazva a GAMESS programcsomag segítségével – a kénmolekulák disszociatív ionizációs folyamatai során megfigyelt egyszeresen töltött pozitív ionfragmentumok megjelenési küszöbenergiáinak és más energetikai paramétereinek viselkedését. Az ionizációs energiák esetében tapasztalt számolt és mért értékek közötti jó egyezés bizonyítja, hogy elméleti módszertanunk alkalmazható a fragmentációs folyamatok további jellemzőinek leírásához is. Viszonylag jó egyezést kaptunk az S_k^+-ionok megjelenési küszöbenergiája elméleti és kísérleti értékei esetében is. A kisebb eltérést, amelyet némely fragmentációs csatorna esetében tapasztaltunk, valószínűleg – a számításaink során figyelmen kívül hagyott – különböző rezgési és termikus kölcsönhatások okozhatják. Az elméleti számítások eredményei ezen kívül azt is kimutatták, hogy a kísérletek során mért pozitív ionok pontosan milyen reakciócsatornák végtermékei lehetnek.

Irodalom

1. Sh. Sh. Demesh, A. N. Zavilopulo, O. B. Shpenik, E. Yu. Remeta, *Technical Physics 60/6* (2015) 830.
2. Sh. Sh. Demesh, E. Yu. Remeta, *Eur. Phys. J. D 69/7* (2015). 168
3. S. J. Brotton, J. W. McConkey, *J. Chem. Phys. 134* (2011) 204301.
4. A. N. Zavilopulo et al., *Tech. Phys. Lett. 40* (2015) 13.
5. L. M. Feaga, M. A. McGrath, P. D. Feldman, *Astrophys. J. 570* (2002) 439.
6. R. Meier, M. F. A'Hearn, *Icarus 125* (1997) 164.
7. Sh. Sh. Demesh, E. Yu. Remeta, *XLIC 3rd General meeting* (Debrecen, Hungary, 2015) 33.
8. Sh. Sh. Demesh, E. Yu. Remeta, *ECAMP 12* (Frankfurt am Main, Germany, 2016) 137.
9. M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem. 14* (1993) 1347.
10. S. Millefiori, A. Alparone, *J. Chem. Phys. 105* (2001) 9489.
11. R. O. Jones, P. Ballone, *J. Chem. Phys. 118* (2003) 20.
12. S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes et al.: Ion Energetics Data. In *NIST Chemistry WebBook.* NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST, Gaithersburg MD, 20899, doi: 10.18434/T4D303 (2017).
13. H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron: Ion Energetics Data. In *NIST Chemistry WebBook.* NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST, Gaithersburg MD, 20899, doi: 10.18434/T4D303 (2017).
14. J. A. Kerr, *Chem. Rev. 66/5* (1966) 465.
15. M. Arnold, J. Kowalski et al., *Z. Phys. D – Atoms, Molec. Clust. 3* (1986) 329–333.
16. W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald, *Int. J. Mass Spect. Ion Phys. 47* (1983) 239–242.
17. N. F. Aguirre, S. Díaz-Tendero, P-A. Hervieux, M. Alcami, F. Martin, *J. Chem. Theory Comput. 13/3* (2017) 992–1009.
18. S. E. Stein: Mass Spectra. In *NIST Chemistry WebBook.* NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi: 10.18434/T4D303 (2017) NIST MS num. 273587.