

Részletes szakmai záróbeszámoló a T 046271 tematikus pályázatról

A projekt 2004-ben indult, és tervezett befejezése 2005 végén lett volna, de kérelmemre 2006 aug.31-ig kiterjesztését engedélyezték.

Az eredeti célok rövid összefoglalása a következő:

1. Lézeres grafitkemence megépítése szén nanocsövek növesztésére.
2. Lézerrel keltett szénplazmák spektroszkópiai diagnosztikai vizsgálatai.
3. Raman spektroszkópiai vizsgálatok szén nanocsöveken
4. Spektrumszimulációs számítások a C₃ gyökmolekula 400 nm-es emissziós sávjának spektrumszerkezeti analizisére.
5. Plazmaszimulációs számítások portugál kutatási partnerrel közösen.
 - 5a. Kölcsönös látogatások a portugál partner és a hazai partnerintézetekben.

Mint azt az alábbiakban részletezem, a fenti programpontok közül az 1. pontot nem tudtuk teljes egészében megvalósítani, és az 5. pont sem valósult meg. Ennek a két elmaradásnak az okai a következők voltak.

1. pont: Noha megépítettük magát a szabályozott hőmérsékletű kemencét (lásd a később mellékelt fotókat), és beszereztük a szükséges kvarccsöveket is a lézeres grafitkemence megépítéséhez, a teljes lézerkemence konfiguráció felépítéséhez szükséges lett volna további szerkezeti elemek beszerzése, illetőleg megépítése (pl. a grafit céltárgy kisnyomású nemesgázban történő forgatásához szükséges szabályozott mechanika, megfelelő katalizátort tartalmazó grafitcéltárgyak (Co ill. Ni tartalmu sajtolt és temperált grafit elemek), nemesgáz áramoltatásához szükséges szabályzó elemek). Még amennyiben meg is kaptuk volna a kért teljes OTKA támogatást (abból 1 millió Ft-ot nem ítélték meg számunkra), akkor is nehéz lett volna a teljes konfiguráció megépítése, azonban a csökkentett támogatásból már semmiképpen sem tudtuk volna az eredeti célt megvalósítani. Ennek ellenére a meglévő elemek (szabályozott hőmérsékletű kemence, kvarccsövek, és Magyarországon beszerzett anyagok a katalizátor tartalmú grafit céltárgyak elkészítésére) jó kezdőpontot nyújtanak egy esetleges későbbi projekt keretében a teljes kemence megépítéséhez. Ehhez nemzetközi kapcsolatainkon keresztül segítség-ígéretet kaptunk a NASA Houston-i Laboratóriumától, ill. az Oak Ridge National Laboratory-tól. Dr. Sivaram Arepalli a NASA laboratóriumából meg is látogatott volna bennünket ebben az ügyben, de sajnos ideutazását (repülőjegyének megvásárlását) anyagilag nem tudtuk támogatni.
5. pont: Noha a portugál partnerekkel kialakult korábbi tudományos kapcsolat során birtokunkba jutott a szénplazmák fizikai és kémiai modellezésére kifejlesztés alatt álló BOLTZKIN és PLASMAKIN szoftver rendszer, a szükséges elektronütközési gerjesztési és ionizációs keresztmetszetek mind a mai napig nem állnak rendelkezésre szénatomokra. Sem a portugál partner, sem mi nem tudunk ilyen adatokhoz hozzájutni, ezek egyszerűen nincsenek meg a nemzetközileg elérhető adatbázisokban. Ezek hiányában nem tudtuk elvégezni a tervezett végleges plazmamodellezési számításokat. További nehézség merült fel

kooperációkban, amennyiben a portugál partner (Dr. Nuno Pinhao) témát kellett változtasson a liszaboni Intézetben (Instituto Tecnológico e Nuclear), így sem a kooperáció folytatására, sem spektroszkópai eszközök beszerzésére nem volt módja. Ezeket az eszközöket Dr. Joaquim C. Marcalo kollegával együtt arra használták volna, hogy a lézerrel gerjesztett szénplazmát kombinált tömegspektroszkópai és optikai spektroszkópai mérésekkel analizálják. Bizonyos kezdeti eredményeket ennek dacára elértünk, és ezeket a portugál partner be is mutatta egy romániai nemzetközi konferencián (lásd a feltöltött publikációs jegyzékben szereplő 2. tételt)

Azonban a fenti 2., 3. és 4. pontokban, a csökkentett OTKA anyagi támogatás ellenére, sikerült több eredményt is elérnünk, az OTKA weboldalra feltöltött publikációs lista igazolja ezeket. Vázlatosan ezek a következők:

2. pont: A Nd: YAG lézerrel keltett szénplazmáink diagnosztikus spektroszkópai vizsgálatairól több előadásunk elhangzott és közleményünk is megjelent (lásd a 3., 5., 6., 7. 8. 9. és 10. tételeket a feltöltött publikációs listán).
3. pont: Angol kooperációs partnerrel végeztünk Raman spektroszkópai vizsgálatokat szén nanocsöveken (lásd az 1. tételt a publikációs listán). Ezeket a vizsgálatokat azonban nem általunk előállított szén nanocsöveken, hanem kereskedelmi forrásokból és hazai forrásokból nyert nanocsöveken végeztük. Az angol partnerrel (Dr. Sheik Rafi Ahmad, The Royal Military College of Science, Cranfield University, UK) részben a jelen OTKA projekten belül, részben egy lezárult TÉT projekten belül (GB-49/01) folyt a kooperáció, de ezt a kooperációs partnert az OTKA weboldalra feltöltött kutatási adatok között nem jelöltem meg, mivel a kooperáció finanszírozása lényegében a TÉT pályázat keretére történt.
4. pont: Kiterjedt informális kooperációt folytattunk Dr. Vadim Stakhursky kutatóval az Ohio State University Kémiai Tanszékén, a C₃ molekula spektrumszimulációs számításaival kapcsolatban. Ennek bizonyos részletei megjelentek a <http://molspect.chemistry.ohio-state.edu/goes/software/specview/C3bands.php> weboldalon a SpecView szimulációs szoftver részleteivel kapcsolatban. Ezeknek a számításoknak egyes részletei megtalálhatók a feltöltött publikációs jegyzék 9. pontjában.

Noha ez a tematikus projekt most lezárult, további két kézirat megírása van folyamatban, amelyek publikációjakor a jelen OTKA támogatást meg fogjuk jelölni. Ezek egyike a jelen témavezető áttekintő cikke lesz a Magyar Kémiai Folyóirat tematikus, utolsó negyedévre tervezett 2006/4 sz. füzetében, amely az eddig, több OTKA pályázat támogatásával folytatott, szénplazma spektroszkópai kutatási eredményeket fogja összefoglalni, erre a jelen témavezető kapott a MKF szerkesztőségétől felkérést, 2006 szeptember végén kerül leadásra. A másik munka már folyamatban van az atlantai Emory University tudományos számítások központjával kooperációban (Department of Chemistry and Cheryl L. Emerson Center for Scientific Computation), tervezett szerzőtársai és címe a következők: Peng Zhang, Qingfang Wang, László Nemes, Stephan Irle and Keiji Morokuma: Ab initio MRCISD study of the ${}^1\text{C}_2 + \text{C}({}^3\text{P}) \rightarrow {}^{1,3}\text{C}_3$ reaction.

A következőkben részletesen beszámolok a C_3 gyökmolekulával kapcsolatos kísérletes és elméleti munkánkról.

A projekt során végzett szénplazma kutatások műszeres bázisa egy korábbi OTKA M036217 műszerpályázaton elnyert Ophir Optronics gyártmányu WaveStar U minispektrométer volt, amit egy korábbi OM pályázaton elnyert (MU-00004/2000 YAG lézer) lézerrel kombinálva használtunk fel. A berendezés időátlagolt emissziós spektroszkópiai mérésekre alkalmas csupán, így eddigi eredményeink technikai/tudományos határat jelentik.

A kis szénmolekulák emissziós plazmaspektroszkópiai megfigyelésének nagy tudományos és technológiai diagnosztikai jelentősége van, mivel a nanotechnológiában igen fontos szénklasterek előállítása során lezajló kémiai és fizikai folyamatok igen bonyolultak és mechanizmusuk mind a mai napig nem pontosan ismert. Eddigi kutatásainkban lényegében az atomi (és ionizált) szénvonalakra és a C_2 molekula megfigyelésére koncentráltunk, de a jelen projektben azt vizsgáltuk, hogy van-e lehetőség a C_3 molekula megfigyelésére is.

Eredményeink több formában is közöltük (lásd a feltöltött publikációs jegyzéket), de a legalaposabb áttekintést erről a publikációs lista 9. tételében megjelölt közlemény nyújtja, ennek első oldalát ide másoltam a 3. oldalra. A szénplazmák analizisét számos probléma nehezíti meg, többféle kontinuum is jelentkezik a plazma emisszió során. Projektünkben a 400 nm körül jelentkező kontinuumot igyekeztünk kísérletileg megfigyelni a plazma paraméterek megfelelő megválasztásával, illetőleg ennek a kontinuumnak a formáját igyekeztünk elméleti spektrumszimulációval megbecsülni. A spektrumszimulációt Dr. Vadim Stakhursky amerikai kollegával végeztük, ennek praktikus határát az jelentette, hogy noha a C_3 molekula spektroszkópiai tulajdonságai igen jól ismertek, ennek dacára nincsenek adatok a 400 nm környéki elektronátmenetek Franck-Condon tényezőire, amelyek a C_3 három normálrezgésének magas, illetőleg kombinált rezgési gerjesztésére érvényesek. Egy általunk végzett szimulációs számítás eredményét a következő oldalra másolom. A kísérleti spektrumokban a szimuláción látható rezgési szerkezet nem látható, az a szimuláció korlátai miatt (hiányzó Franck Condon tényezők) jelentkezik.

További nehézséget jelent a C_3 molekula spektroszkópiai detektálásában, hogy nem ismeretesek képződésének részletes mechanizmusai a szénplazmákban. Mint már korábban említettem, ebből a célból kooperáció alakult ki az Emory Egyetem elméleti kémiai kutatóival, és ennek eredményét rövidesen publikálni fogjuk.

Tekintettel arra, hogy a 400 nm körüli spektrumkontinuumot befolyásolhatja a korpuszkuláris szénklasterek Planck sugárzása is, kooperáció alakult ki az amerikai

SpecView Multibands - [C3_5000K_44.svw]

File Edit View Constants Fit Window Help

Vfr_0 Ground St. I=12936.7

Simulation of the vibronic manifold of C3, T=5000K, J=400, 44 bands,rigid rotor,doppler width=15 cm-1

Change parameters

Temperature, T(K) 5000

Doppler width(hwhm) 15

Natural width(hwhm) 0

Intensity threshold 0.0005

Space to skip 0

Plot resolution 0.5

Units cm-1

OK Cancel

Jmax = 400
 Vib_max = 44
 FCofBand_0 = 0.4052
 FCofBand_1 = 0.6961
 FCofBand_2 = 0.5716
 FCofBand_3 = 1.0896
 FCofBand_4 = 0.7533
 FCofBand_5 = 0.7124



OSU, Chemistry, Dr. Miller's Lab.

The C₃ Puzzle: Formation of and Spontaneous Emission from the C₃ Radical in Carbon Plasma[#]

László Nemes,^{1,*} Anna M. Keszler,¹ Christian G. Parigger,² James O. Hornkohl,² Hope A. Michelsen,³ and Vadim Stakhursky⁴

¹ Chemical Research Centre of the Hungarian Academy of Sciences, Institute of Structural Chemistry, Laser Spectroscopy Laboratory, Pusztaszeri út 59–67, H–1025 Budapest, Hungary

² University of Tennessee, Space Institute, Tullahoma, Tennessee 37388, U.S.A.

³ Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, U.S.A.

⁴ Laser Spectroscopy Facility, Department of Chemistry, Ohio State University, Columbus, OH 43210, U.S.A.

Received: December 8, 2005; Revised: February 2, 2006; Accepted: February 6, 2006; Published: March 31, 2006

Internet Electron. J. Mol. Des. 2006, 5 (3), 150–167

Abstract

In this review work we address the problem of observing spontaneous emission from the Swings transitions of the C₃ radical in laser-generated graphite plasma. We summarize the spectroscopy of the C₃ radical in carbon vapor and plasma, sketch the chemical routes leading to this carbon cluster under plasma conditions, review some theoretical calculations, and then present our own emission spectroscopy, experimental investigations. We report time-averaged, laser-induced optical breakdown spectra from Nd:YAG laser generated graphite micro-plasma. In 200–300 torr of argon and helium, a weak emission continuum was observed centered at 400 nm when using laser fluence of about 1 J cm⁻². We conclude that observation of the 400 nm carbon plasma continuum depends critically on the experimental configuration. Assignment of this continuum to the C₃ radical is not as straightforward as may have been thought previously. Further possibilities are considered for the origin of this continuum.

Keywords: C₃ radical; C₃ radical; laser induced carbon plasma; laser induced incandescence; quenching; quantum chemical calculations; spectral simulation.

Abbreviations and notations

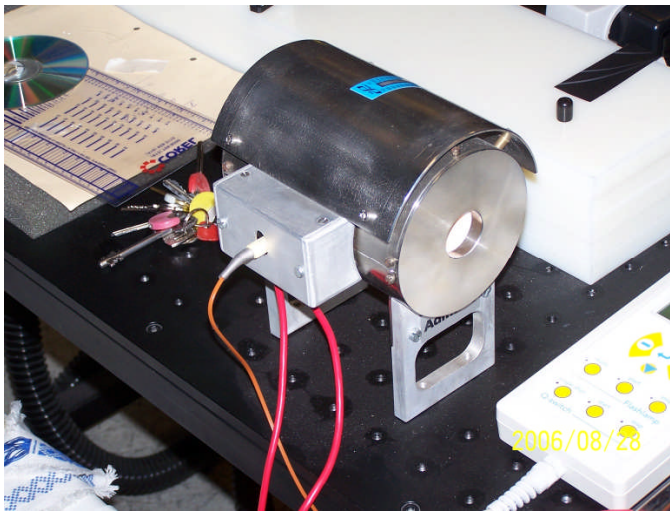
Bremsstrahlung, free-free radiation	LII, laser induced incandescence
LIBS, laser induced breakdown spectroscopy	LIF, laser induced fluorescence
LTE, local thermodynamic equilibrium	PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons
FC, factors Franck-Condon factors	YAG, yttrium aluminum garnet
Vibronic, vibrational-electronic	

Sandia National Laboratories kutatójával, Dr. Hope A. Michelsennel. A lézerrel felhevített makroszkópikus grafitrészecskék és amorf szénrészecskék hőszugárzását Dr. Michelsen elméleti számításai szerint nem tulajdoníthatjuk a 400 nm-es kontinuum forrásának, tehát valószínűsíthető eredményeink alapján, hogy ennek forrása a rezgésileg erősen gerjesztett C₃ molekula emissziója. Sajnos azonban a kísérletekben háttérgázként használt argon kiolthatja ezt a kontinuumot, mint ahogyan ezt helium esetében már megfigyelték. Így tehát lehetséges, hogy a spektrumszimulációkban megjósolt kontinuumhoz más szénmolekulák, esetleg PAH molekulák is hozzájárulnak.

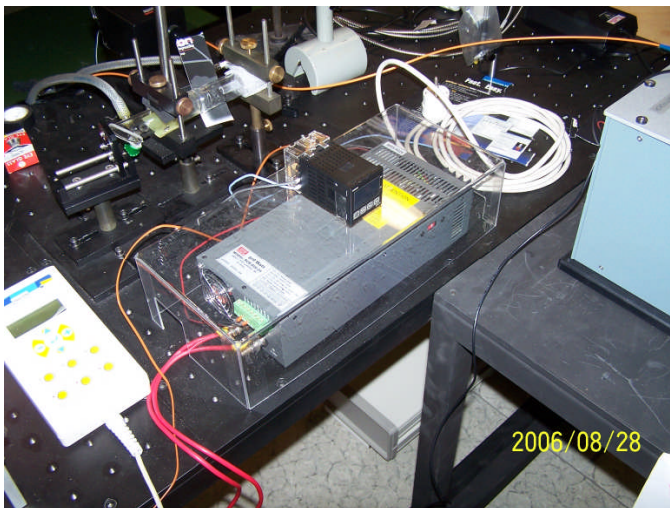
Fontos megállapításunk kísérleti vizsgálataink alapján, hogy a lézernyaláb fókuszálása, tehát az alkalmazott fluencia, jelentősen befolyásolja a 400 nm kontinuum észlelését, kísérleteinkben csak fókuszálatlan lézernyaláb esetén találtuk meg az említett kontinuumot. Elképzelhető, hogy a megkezdett kooperációt az USA-ban, a Sandia National Laboratories-ban 2007-ben egy rövid látogatás formájában, az amerikai fél finanszírozásával folytatni tudjuk.

Nyilvánvaló, hogy a lézerrel indukált grafitplazmák időfelbontásos vizsgálata további fontos adatokkal fog szolgálni a C_3 molekula és egyéb kismolekulájú szénklaszterek emissziós spektroszkópiájában. Egy 2004 évi GVOP KMA pályázatban (GVOP-3.2.1-2004-04-0059/3.0) a jelen témavezető elnyert egy komplett időfelbontásos optikai spektrométer rendszert, amellyel már meg is kezdődtek a lézerindukált szénplazmák vizsgálatai. Ezek eredményei alapján a jelen projekt megfigyelései továbbvihetők és a szén nanoszerkezetek alkalmazott kutatásiban is remélhetően jól felhasználhatók.

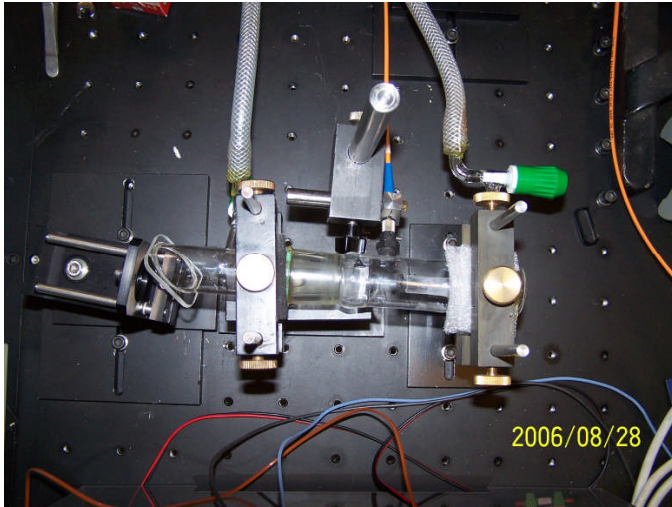
Jelenlegi kísérleti berendezéseinkről az alábbi fotográfiák nyújtanak áttekintést.



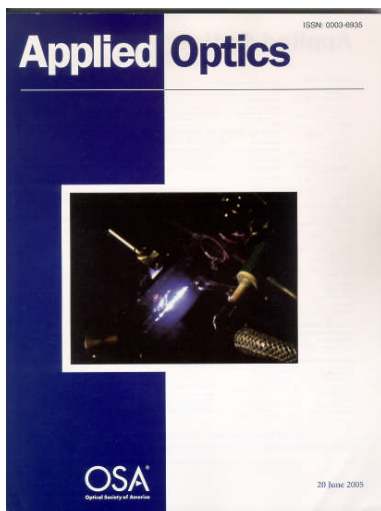
A lézeres szén nanocső növesztésére beszerzett (Admatis Kft. Miskolc) szabályozható hőmérsékletű kemence.



A lézerkemence fűtésének szabályozására alkalmas egységek



A lézerindukált szénplazmák megfigyelésére alkalmazott plazmaküvetta



Az Applied Optics (Optical Society of America) 2005 június 20 számának fedőlapján megjelent a berendezésünkben lefotografált szénplazma képe (mint cover art)

Megemlíteném még azokat a kezdeti kooperációs lépéseket, amelyeket Richard O. Gray professzorral (Appalachian State University, Dept. of Physics and Astronomy) tettünk annak érdekében, hogy lézerrel keltett laboratóriumi szénplazmákat asztrofizikai modellek alapján értelmezzük. Ezeket a számításokat a jövőben folytatni kívánjuk, mert bár a csillagok fotoszférájába uralkodó körülmények eltérnek a laboratóriumi plazma körülményeitől, bizonyos következtetések azért levonhatók, pl. a plazma kémiai összetételének térbeli függésével kapcsolatban. Jelenleg az asztrofizikusok modelljei csak atomi és kétmolekulás adatokat tartalmaznak, de számukra érdekes lenne a C_3 molekula asztrofizikai jellemzése a fotoszférákban. Erre vonatkozó első lépéseinket megtettük. A kétatomos molekulák spektroszkópiái jellemzésében pedig a témavezető kooperációt folytatott Dr. James O. Hornkohl és Dr. Christian Parigger tennessee-i állambeli egyetemi

kutatókkal, ennek egyik eredménye a publikációs lista 4.tételében szereplő munka a Hönl-London faktorok számításával kapcsolatban. Ezeknek a faktoroknak az ismerete lehetővé teszi számos kétatomos molekula elektron-átmeneti sávjának rezgési-forgási finomszerkezet szimulációját. Noha ebben a munkában nem szerepel a jelen OTKA támogatás feltüntetése, mégis fontos szerepe volt az említett kutatókkal közösen végzett együttműködésben. Egyébként a publikációs jegyzékben megadott konferencia report rövidesen publikációra kerül az Applied Optics (OSA) amerikai folyóiratban.



A GVOP KMA 2004 évi pályázaton elnyert időfelbontásos optikai spektrométer/ detektor rendszer fotója a lézertudományi laboratóriumban.

Budapest, 2006 augusztus 30.

Nemes László témavezető, nyugalmazott tudományos tanácsadó
az MTA Doktora
MTA Kémiai Kutatóközpont Szerkezeti Kémiai Intézet
Lézerspektroszkópiai Laboratórium
Pusztaszeri ut 59-67
Budapest 1025