

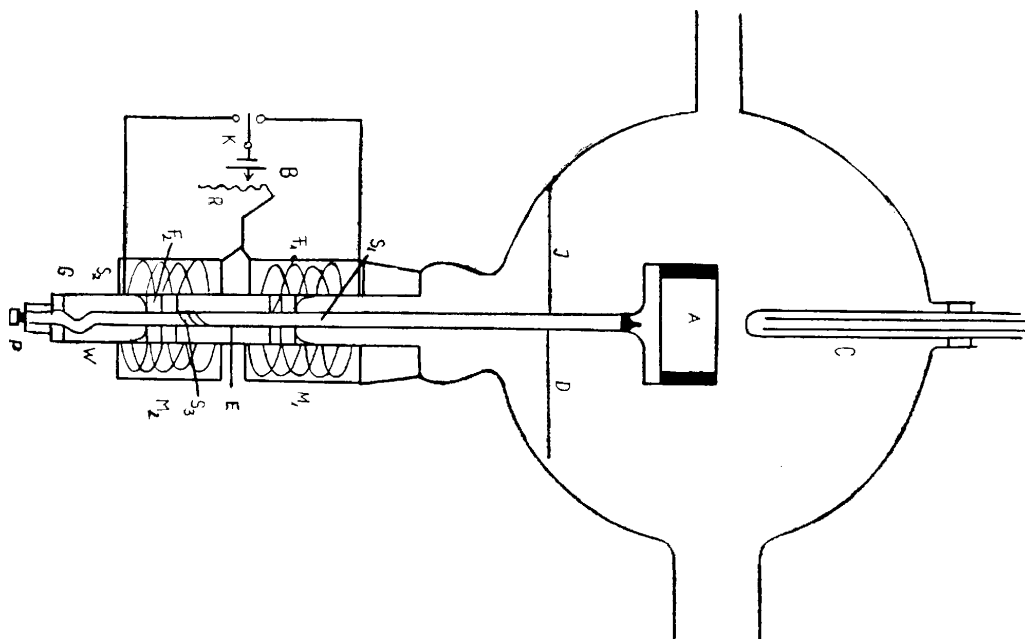
A NaH ELEKTRONSÁVJAIRA VONATKOZÓ SPEKTROSKÓPIAI KUTATÁSOK EREDMÉNYEINEK RÖVID ÁTTEKINTÉSE

DR. PATKÓ GYÖRGY

(Közlésre érkezett: 1971. október 29.)

Ebben a dolgozatban összefoglaló referátumot állítottam össze a NaH és NaD molekulák elvileg érdekes és fontos elektronsávszínképének vizsgálatában elért irodalmi eredményeiről. Dolgozatom kiinduló pontját képezi és rögzíti a NaH molekulaszínképét mélyebben feltáró tanszéki kutatásoknak.

A NaH ív-spektrumáról először 1926-ban *E. H. Johnson* [4] készített felvételeket Chicagóban *W. Watson* [10] LiH-del végzett kísérletét véve alapul. A NaH emissziós spektrumának 3900 Å—5100 Å közötti hullámhossz tartományát fényképezte.



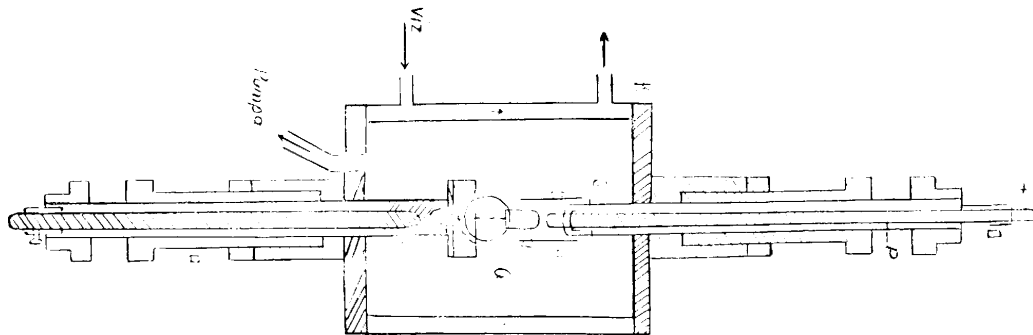
1. ábra

Kísérletéhez pirex üvegből speciálisan kiképzett, 3000 cm³ térfogatú burát használt (l. 1. ábrát). Ebben 11 mm átmérőjű, kettős falú, vízhűtéses (c) katódot helyezett el. A Na-ot az (A) anódon, egy 15 mm átmérőjű porcelán gyűrűbe tette, 30—40 torr nyomású hidrogén gáz atmoszférában egyenáramú elektromos ívet létesített. A hidrogént előzetesen P₂O₅-on és kifagyasztón keresztül vitte be a fényforrásba, a ritkítást higanydiffúziós szivattyúval, kifagyasztón keresztül oldotta meg. A katód és az anód közötti távolság 5 mm volt. Az anódot (M₁, M₂) elektromágnessel mozgatta. Az irodalmi értékű felvételekhez szükséges optimális paraméterek kiválasztásához Hilger kvarc spektrográfot használt. A felvételt 2,6 Å mm diszperziójú ráccsal készítette. Ezt a remek kísérletet hibásnak bizonyult analízis követte. Az R és P ágakon kívül egy nem létező Q ágat is kimutatott. Csak a P ágra vonatkozó analízisének egyes részletei maradtak helytállóak.

Az 1930-as években *Takeo Hori* [2] [3] végzett NaH kísérleteket Port Arturban. Először a NaH abszorpciós spektrumát fényképezte kisebb bontású Paschen-Runge spektrográffal. A 3680 Å-től 4450 Å-ig terjedő hullámhossz tartományban új abszorpciós spektrumot talált. Ez a spektrum a *Nakamura* által közölt vonalas LiH spektrumához hasonlít és egy $^1\Sigma-^1\Sigma$ típusú átmenethez tartozik. *T. Hori* [2] kísérletének lényege:

Ultraibolya sugárzást átengedő kvarc ablakokkal zárt abszorpciós csőben, hidrogén atmoszférában 750 °C hőmérsékletű nátriumgőzt világított át (ábrát nem közölt). Fényforrásként 1 kW teljesítményű elektromos lámpát használt. Felvételét egy 0,23 mm Å diszperziójú, 2 m-es Hilgel-rácsspektrográf második rendjében készítette. 17 sávot analizált. Analízisében megállapította, hogy a gerjesztett állapot magrezgésnívóját nem lehet a szokásos elmélet által származtatott formula útján ábrázolni. Hasonló természetű anomália lép fel a gerjesztett állapotban levő rotációs energiáknak a rezgési kvantumszámoktól való függésben is.

T. Hori [3] 1931-ben a NaH sokkal komplikáltabb emissziós spektrumának 3540 Å-től 5050 Å-ig terjedő hullámhossztartományát is lefényképezte és meghatározta, hogy a spektrum nagy része a $^1\Sigma-^1\Sigma$ rendszerhez tartozik. Kísérletében a NaH molekulák gerjesztésére 450 V egyenfeszültségű, 2,5—3 A áramerősségű ívet használt (l. 2. ábrát). Az elektródokat egymástól 5 mm távolságra jól zárható, vízzel hűthető bu-



2. ábra

rában rögzítette. A nátriumot az 5 mm átmérőjű vörösréz anódon helyezte el. Légritkítás után a burát elektrolízissel előállított hidrogénnel töltötte meg 200 torr nyomásig. Az ív üzemelése idején a burában lassú nyomáscsökkenés lépett fel. Ezt a jelenséget Hori a hidrogén- és nátriumatomok molekulaképződési folyamatával magyarázta. A kísérlethez szükséges viszonylag állandó (200 ± 3) torrnyi nyomást a bura és a légszivattyú, valamint a hidrogéntartály közötti csapok nyitásával és zárásával tartotta fenn. A NaH gerjesztéséhez szükséges optimális nyomást egy Hilger-féle kvarcspektrográf segítségével határozta meg, úgy, hogy azonos megvilágítási idővel, de különböző nyomásértékek mellett készített spektrogramokat.

A színek felvételéhez 2 méter görbületi sugarú, első rendben 0,12 mm λ diszperziójú Hilger rácst használt. Ezt a spektrográfot Paschen—Runge szerint állította össze. Fényerejét nem adta meg. Az előző rendben 1,5—3, a második rendben 3—5 órás megvilágítási idővel dolgozott. A spektrállemez adatait nem közölte.

Analízisében meghatározta a normál és a gerjesztett állapot tehetetlenségi nyomatékát, disszociációs energiáját, vibrációs és rotációs állandóit. A korrelációs szabályok figyelembevételével megállapította, hogy az alapállapotban a normál molekula egy Na és egy hidrogénatomra, a gerjesztett molekula pedig egy gerjesztett 2^2P nátrium és egy normál hidrogénatomra esik szét.

Végül egy táblázatban több mint 170 olyan spektrumvonalat gyűjtött össze, amelyeket a NaH $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ átmenet analízisének nem tudott besorolni, s az 1930-ig ismert, számításba jöhető atomszínek spektrumvonalalaival sem tudott azonosítani.

A NaH molekula fizikai kutatásának történetében igen jelentős állomás volt 1939-ben E. Olsson [6] kísérlete és analízise.

Olsson a nátriumot egy másfél méter hosszú, végein vízhűtésre szolgáló köpennyel és hozzá ragasztott ablakokkal ellátott vascső közepén helyezte el. (Ábrát nem közölt.) Ezt az abszorpciós csövet gázégővel hevítette, s a benne levő gáztöltetet 300 torr nyomásra szabályozta, nehogy a nátrium gyorsan desztilláljon a cső hűvösebb helyei felé. A NaH ill. a NaD képződése, vagyis a hidrid gáz szilárd formában való megkötődése nyomáscsökkenést eredményez. Olsson a nyomás viszonylagos stabilizálását deutérium és hidrogén beáramoltatásának szabályozásával oldotta meg. Folytonos spektrumú fényforrásnak egy wolfram izzószállú lámpát használt. Felvételét 1,95 λ mm diszperziójú konkáv-rács elsőrendjében készítette, 6 órás megvilágítási idővel. A rács fényerejét, típusát nem adta meg. A fotólemez adatait nem közölte.

Mivel T. Hori a vibrációs kvantumszámok megállapításánál bizonytalankodott, Olsson a helyes döntés érdekében célszerűnek tartotta a NaH NaD izotópeffektus pontos vizsgálatát. T. Hori néhány NaH sávjának felvételét nagyobb pontossággal megismételte. Analízisének ő is azt tapasztalta, hogy a gerjesztett állapotnál a $\Delta G'$ magrezgés differenciák kezdetben v -függvényében növekednek, majd nagyobb v -értékeknél ismét csökkennek. A NaD rotációs analízise arra készítette, hogy a NaH alapállapotának Hori által megjelölt v' kvantumszámait három egységgel nö-

velje. Helyesbítését az izotópeffektus vizsgálatának eredményei alapján tette meg. A számanyag legnagyobb részét gyors, grafikus módszerekkel dolgozta fel. A magrezgésdifferenciákat

$$\Delta G(v+1) = G\left(v+1 + \frac{1}{2}\right) - G\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

F. A. Jenkins és A. McKellar [6] módszerével grafikusán határozta meg. Így pl.: a B rotációs állandókat a $J + \frac{1}{2}$ -el osztotta kombinációs-különbségekből számolta ki. Olsson a NaD alapállapotának csak két rezgésfokozatát tudta meghatározni, ezért az izotópeffektust csak e két rezgésfokozaton vizsgálhatta és csakis rotációs állandókra vonatkozóan.

Eredménye:

$$\varrho^2 = \frac{B_e(\text{NaH})}{B_e(\text{NaD})} = 0,52\ 181$$

$$\varrho = = 0,72\ 236$$

Az atomokat tömegpontoknak tekintette. A ϱ értékét az atomsúlyokból a következő eredményt nyerte:

$$\varrho^2 = \frac{\text{Na} + \text{D}}{\text{Na} + \text{H}} \cdot \frac{\text{NaH}}{\text{NaD}} = 0,52\ 147$$

$$\varrho = = 0,72\ 213$$

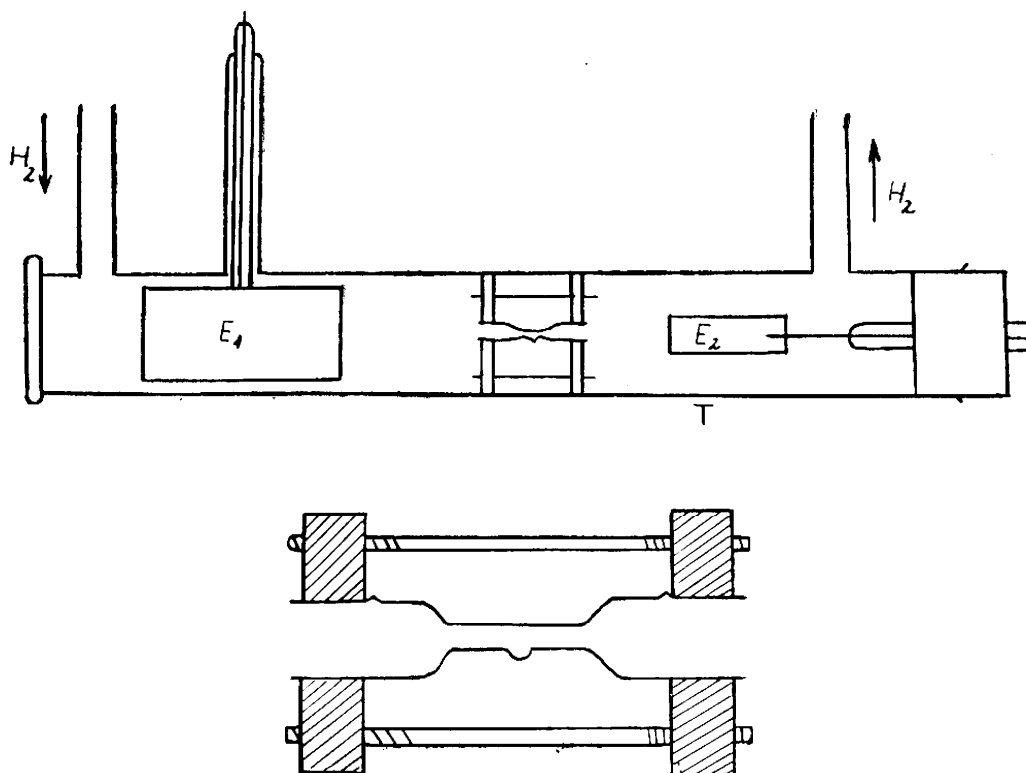
Gerjesztett állapotban a ϱ értékét egy a Kemble [6] által felállított formula segítségével határozta meg. A G_{NaH}^* és G_{NaD}^* függvényértékeket $\varrho\left(v + \frac{1}{2}\right)$, illetve $v + \frac{1}{2}$ függvényben grafikusán ábrázolta, és a ϱ figyelembevételével a két görbét fedésbe hozta egymással.

A gerjesztett állapotban a magrezgésekre alkalmazva az izotópeffektust $\varrho = 0,72\ 240 \pm 0,00\ 003$ értéket nyert. Olsson szerint a NaH görbéjéből számolt $\Delta G_{\text{sz NaD}}^*$ magrezgésdifferenciák jól megegyeznek a mért $\Delta G_{\text{m NaD}}^*$ adatokkal. Táblázatban mutatta be, hogy:

$$\frac{\sum(\Delta G_{\text{sz}} - \Delta G_{\text{m}})}{n} = 0,051\ \text{cm}^{-1}$$

1948-ban R. C. Pankhurst [7] Teddingtonban a NaH $^1\Sigma - ^1\Sigma$ sávjainak állandóit nagy pontossággal határozta meg. A NaH spektrumának 4600 Å-től 5660 Å-ig terjedő tartományát 1,9 Å mm diszperziójú, az 5660 Å-től 6450 Å-ig terjedő hullámhossz-intervallumát 2,6 Å mm diszperziójú Ilford H. P. 2 típusú spektrográffal fényképezte le nagy érzékenységgű pahnchromatikus lemezre.

Fényforrását R. W. Peazse és A. G. Gaydon [9] kísérletei alapján készítette el (l. 3. ábrát). A nátriumot kisülési csőbe zárt kvarc küvettában, kis nyomású hidrogén atmoszférában 0,3 A-tól 1 A-ig terjedő áramerősséggel gerjesztette. A kisülési csövet vízbe merítve hűtötte.



3. ábra

Huszonöt sávot analizált. A kombináció-differenciákat táblázatokban közölte. A rotációs analízise során megállapította, hogy a sok vonalú spektrummal állunk szemben. Ez a sávrendszer az $A \ ^1\Sigma - ^1\Sigma$ átmenetből keletkezik és analízissel R és P ágakra bontható. Helyesnek találta T. Hori megállapítását, amely szerint a NaH molekula alapállapotból normál nátrium- és hidrogénatomra, gerjesztett állapotból pedig 2P gerjesztett nátrium- és normál hidrogénatomra disszociál.

A gerjesztett állapot potenciálgörbéjét J. L. Dunham [7] függvényével adta meg:

$$V'(\tau) = a_0' \xi'^2 (1 + a_1' \cdot \xi' + a_2' \cdot \xi'^2 + \dots), \text{ ahol } \xi' = (\tau - \tau_e) \tau_e$$

ahol:	$a_0' = 14\,220$	$a_2' = 3,25$
	$a_1' = 0,94$	$a_3' = -7,09$

Az alapállapot potenciálgörbáját pedig *P. M. Morse* [7] függvényével írta le.

$$V_m(\tau) = D [1 - e^{-a(\tau - \tau_e)}]^2$$

ahol: $D'' = 17,410 \text{ cm}^{-1}$ $a'' = 1,070 \text{ Å}^{-1}$

Kiszámolta a NaH spektrum vonalainak intenzitását is. A számolt intenzitás-értékeket összehasonlította a kísérleti, szemmel becsült intenzitás-értékekkel és ezeket jó közelítésben egyezőnek találta.

A NaH molekulafizikai kutatásáról szóló irodalmat 1970-ig *R. C. Pankhurst* közleménye zárja le. Figyelemmel kísérve a *Physikalische Berichte* hasábjait megállapítottam, hogy jelentős újabb írások erről a témáról nem jelentek meg. Az irodalomra vonatkozó rövid összefoglalásomat egy táblázattal zárom le (I. táblázat), amely az eddigi kutatások eredményei alapján a NaH molekuláris állandói értékeit történeti sorrendben gyűjti össze. *Johnson* eredményét hibás analízise miatt nem közlöm.

A II. táblázatban azt foglalom össze és ábrázolom, mely hullámhossz-tartományairól készítették *Johnson* (a), *Hori* (b) (c), *Olsson* (d) és *Pankhurst* (e) felvételeiket és analízisüket a NaH szinképére vonatkozóan. Egyben feltüntetem a felvételeknél használt spektrográfok diszperzióját is.

Az eddigi kutatások igen sok elméleti és tapasztalati anyagot szolgáltatnak. Az alkálihidrid spektrumok kísérleti és elméleti vizsgálatának mintáját, megítélésem szerint *T. Hori* munkája szolgáltatja, amelynek anulsága az, hogy új sáv felderítését a kevesebb vonalból álló abszorpciós spektrum fényképezésével és analizálásával célszerű kezdeni. Ennek ismeretében célszerű rátérni az abszorpciós spektrum hullámhossz-tartományát magába foglaló, sokkal bonyolultabb emissziós spektrum vizsgálatára.

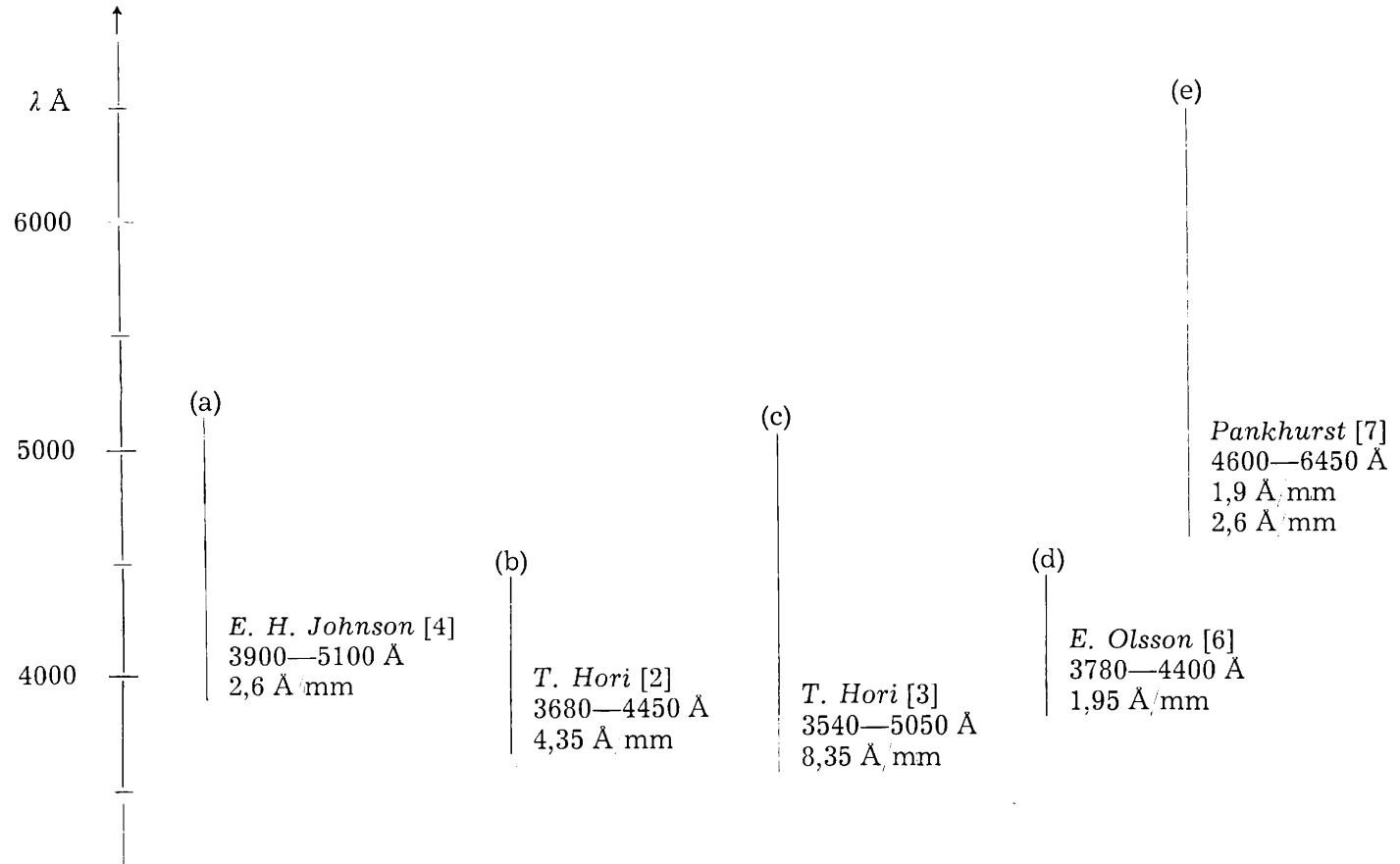
I R O D A L O M J E G Y Z É K

- [1] Herzberg G.: Molekula — színekpek és molekula-szerkezet. I. Akadémiai Kiadó, Bp. 1959.
- [2] Hori T.: Zs. Phys. 61. 352. 1930.
- [3] Hori T.: Zs. Phys. 71. 478. 1931.
- [4] Johnson E. H.: Phys. Rev. 29. 85. 1927.
- [5] Mátrai T.: Gyakorlati spektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1963.
- [6] Olsson E.: Z. Phys. 93. 206. 1935.
- [7] Pankhurst R. C.: Proc. Phys. Soc. (London) 62 A, 191. 1949.
- [8] Patkó Gy.: A nátriumhidrid emissziós spektrumának vizsgálata. Egyetemi doktori disszertáció, Eger, 1970.
- [9] Pearse R. W. B.: Rep. Progr. Phys. V. 249. 1938.
- [10] Watson W.: Phys. Rev. 32. 600. 1929.

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Abhandlung ist ein zusammenfassendes Referat. Sie fasst die fachliterarischen Erfolge zusammen, die in der Untersuchung der Spektren der Alkali-hidrid und wichtig sind. Die Arbeit bildet den Ausgangspunkt der Untersuchungen, die an unserem Lehrstuhl zum Zwecke der Erschließung des NaH Molekülspektrums im gange sind.

I. TÁBLÁZAT



II. TÁBLÁZAT

T. Hori [2].

$$\begin{aligned}\gamma &= 24\,019,7 + 345,2\,n' + 269\,n'^2 - 0,159\,n'^3 - 1133,3\,n'' \\ \omega' &= 345,2 + 5,38\,n' - 0,477\,n'^2 \\ B'_n &= 1,92 + 0,009\,n' - 0,0018\,n'^2 \\ \omega'_e &= 345; B'_e = 1,92; D'_e = 2,3 \cdot 10^{-4}; 1,8 \cdot 10^{-4} \\ I'_e &= 14,4 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2; r'_e = 3,0 \text{ \AA} \\ \omega''_e &= 1133; B''_e = 4,89; D''_e = 3,7 \cdot 10^{-4}; 3,3 \cdot 10^{-4} \\ I''_e &= 5,65 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r''_e = 1,9 \text{ \AA}\end{aligned}$$

T. Hori [3]

$$\begin{aligned}\gamma &= 23\,696,1 + 335,24\,u' + 4,416\,u'^2 - 0,3147\,u'^3 + 0,00765\,u'^4 - \\ &\quad - 0,000\,089\,u'^5 - (1170,8\,u'' - 18,9\,u''^2) \quad u = v + \frac{1}{2} \\ \omega'_v &= 335,24 + 8,832\,u' - 0,9441\,u'^2 + 0,03024\,u'^3 - 0,000\,445\,u'^4 \\ \omega'_v &= 1170,8 - 37,8\,u'' \\ D'' &= 2,24 \text{ eV}; D' = 1,47 \text{ eV} \\ B'_v &= 1,887 + 0,0283\,u' - 0,004827\,u'^2 + 0,0001956\,u'^3 - 0,000\,00342\,u'^4 \\ B'_v &= 4,896 - 0,130\,u'' \\ I'_e &= 5,65 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r'_e = 1,88 \text{ \AA} \\ I'_e &= 14,66 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r'_e = 3,03 \text{ \AA}\end{aligned}$$

R. C. Pankhurst [7]

$$\begin{aligned}G'(u') &= \omega'_e u' + x'_e \omega'_e u'^2 + y'_e \omega'_e u'^3 + \dots \\ &= 310,6\,u' + 5,41\,u'^2 - 0,197\,u'^3 - 7,3 \cdot 10^{-4}\,u'^4 + 7,3 \cdot 10^{-5}\,u'^5 \\ G''(u'') &= \omega''_e u'' + x''_e \omega''_e u''^2 + y''_e \omega''_e u''^3 + \dots \\ &= 1172,2\,u'' - 19,72\,u''^2 + 0,16\,u''^3 - 5 \cdot 10^{-3}\,u''^4 \\ \gamma_0 &= 22\,719,1 \text{ cm}^{-1}; u' = v' + \frac{1}{2}; B'_e = 1,696 \\ \alpha'_1 &= 0,1083; \alpha'_2 = 1,75 \cdot 10^{-2}; \alpha'_3 = 1,29 \cdot 10^{-3}; \alpha'_4 = 4,2 \cdot 10^{-5} \\ D'_e &= -2,27 \cdot 10^{-4}; \beta'_1 = -10^{-6}; \beta'_2 = 8 \cdot 10^{-7}; H'_e = 5,7 \cdot 10^{-8}; \\ \gamma'_1 &= -6,5 \cdot 10^{-9} \\ I'_e &= 16,31 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; r'_e = 3,2 \text{ \AA} \\ B'_e &= 4,886; \alpha'_1 = -0,129; D'_v = -3,15 \cdot 10^{-4}; H'_v = 1,7 \cdot 10^{-8} \\ I'_e &= 5,66 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2; I'_e = 1,885 \text{ \AA}\end{aligned}$$