

A NÁTRIUM-HIDRID $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ SÁVJAI EMISSZIÓS SPEKTRUMÁNAK ROTÁCIÓS ANALÍZISÉRŐL

DR. PATKÓ GYÖRGY

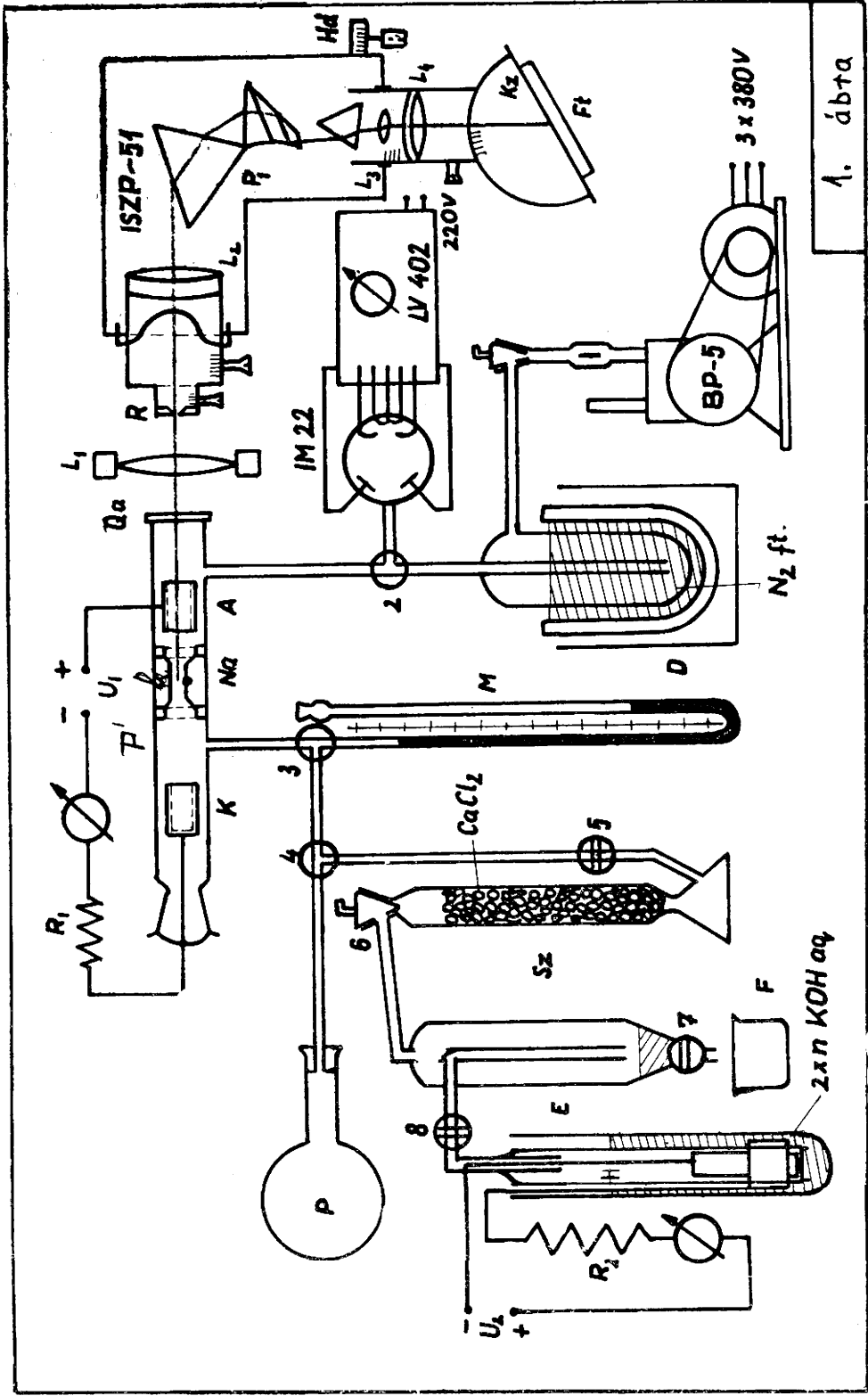
(Közlésre érkezett: 1973. január 1.)

Dolgozatom tárgya a NaH 4250 Å—5000 Å közötti hullámhossz-tartományról ISZP—51-es spektrográffal készített felvételem és annak rotációs analízise. Kísérletem leírása során ismertetek egy olyan megbízható, kisülési csöves NaH fényforrással működő berendezést, amelyet az eddigi irodalmi eredmények felhasználásával¹³ állítottam össze. A berendezéssel előállított és gerjesztett NaH $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ sávjáról készített emissziós színeképfelvételek az irodalomban eddig közölt mérési eredmények ellenőrzésére alkalmasak.

1. A kísérlet leírása

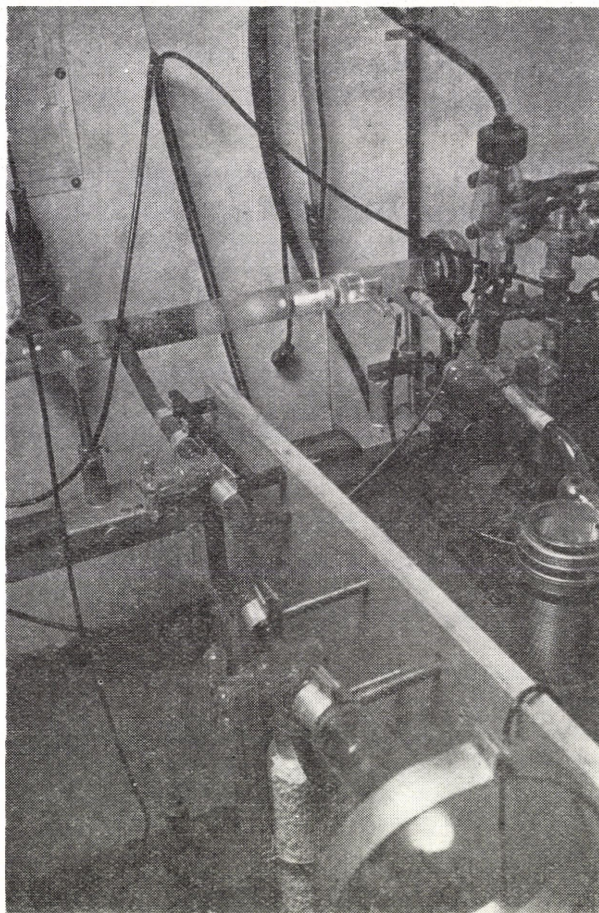
A hidrogént elektrolizissal állítottam elő (1. ábra). Elektrolitnak 2xn KOH oldatot, elektródáknak nikkellémezeket használtam. Az elektrolizálást 10—20 A áramerősségű árammal végeztem. A fejlődő oxigén a szabadba távozott. A hidrogén a H harang alakú üvegedényben halmozódott fel. A 8. csap nyitásával a hidrogén az E elektrolit felfogóba jutott. Az elektrolizálást habképződés, erős párolgás, forrás kísérte, és az elektrolizáló áram függvényében több-kevesebb elektrolit és víz jutott az elektrolit felfogóba. Ha a kelleténél nagyobb mennyiségű folyadék halmozódik fel, a 6. csap zárása és a 8. nyitása után a harangban fejlesztett, egy atmoszféránál nagyobb nyomású hidrogénnel az óvatosan megnyitott 7. csapon át kinyomható a folyadék az F főzőpohárba úgy, hogy a rendszerbe levegő nem jut be. A fejlődő hidrogén a 6., 5., 4. csapokon szárított kalciumkloridon keresztül jut a P pufferbe.

A kisülési cső P pirex-, ablaka kvarc Qu-üvegből készült. A anódját, K katódját, kvarc (k) cső állványát alumíniumból esztergályoztuk. A jól megtisztított nátriumot vákuum szárítással¹ készítettem elő. A (K) katód a csiszolt dugóval kiemelhető, s a nátriummal töltött (k) kvarc küvetta ezen a nyíláson tolható be a P kisülési csőbe. A kisülési csövet 1., 2., 3. csapok nyitásával BP—5 duplex rendszerű rotációs szivattyúval fogyasztón keresztül ritkítottam. A nyomást M manométerrel és az IM—22 ioni-



1. ábta

zációs mérőfejjel mértem. A kisülési csövet 10^{-4} — 10^{-5} torr nyomásig ritkítottam, $3 \cdot 10^3$ cm³ hidrogénnel átöblítettem, majd 0,1 torr nyomású hidrogénnel töltöttem meg. Az U_1 változtatható egyenfeszültséget két RG 1000/3000 higanygőz töltésű elektroncsővel készült, kétutas egyenirányítóval állítottam elő. 1000—1500 V feszültségnél a P kisülési csövön átfolyó áramerősség 300 mA volt. A működő kisülési cső a 2. ábrán látható.



2. ábra
A működő kisülési cső

A kísérlet optikai beponosításához⁸ a fotografikus lemez helyén kijelölt hullámhossztartományán belül nagy teljesítményű izzólámpát, a kisülési csőben pedig a (k) kvarc cső helyére, kis kör alakú ernyőt helyeztem el. A spektrográf helyes adatainak beállítása után az L lencsével az ernyőn állítottam elő az izzószál képét.

A P kisülési cső üzembe helyezése után a NaH spektrumot 8-szoros nagyításban vizuálisan ellenőriztem, hogy a spektrum képét a spektrográf különböző paramétereinek változtatásával a lehető legélesebbre állíthassam.

A felvétel adatai a következők:

Spektrográf:	ISZP—51 ¹⁶ ; ⁸
A kollimátor objektívje:	24,5
A hullámhosszdob állása:	11,65
A kamara dőlési szöge:	9,1°
A rés szélessége:	10 μ ¹⁰
A rés magassága:	10 mm
A leképzés fajtája:	külső! ¹⁰
A fényforrás réstől való távolsága:	450 mm
Az L lencse — réstől való sávolsága:	220 mm
— átmérője:	80 mm
— fókusz-távolsága:	94 mm
Fotólemez:	Gevaert GEVAPAN 33 PL
Megvilágítási idő:	12 perc
Hívó:	FD—25 filmhívó
A hívó hőmérséklete:	20 °C
A film hívásának ideje:	3 perc
Fixálási idő:	10 perc

Mérővonalaknak a Pfund-féle vas ív spektrum vonalait használtam⁸. Az egyenáramú berendezés 250 V feszültségű és 5 A áramerősségű. A 40—46 ohmig változtatható 1,5 kW teljesítményű előtét ellenállást házilag készítettem.

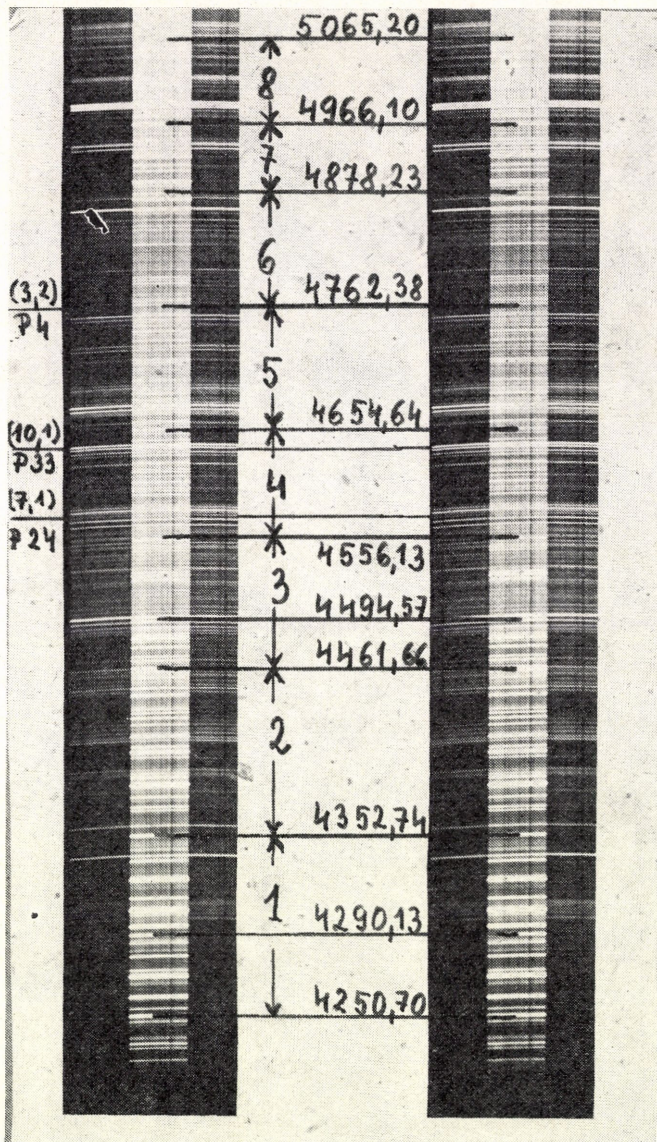
A vas ív spektrumának adatai:

A fényforrás neve:	Pfund-féle vasív
Az áramkör adatai:	$U = 220 \text{ V}; I = 5 \text{ A}$
Az előégetés ideje:	60 másodperc
T _{exp} :	10 s
R _{sz} :	10 μ
R _m :	1 mm
Leképzés:	külső
Az ívnek a réstől való távolsága:	155 mm

A teljes spektrum képét ötszörös nagyításban a 3. ábra mutatja. A NaH széles spektrumára a vasív keskenyebb spektrumát fényképeztem. A kép jobb oldalán néhány erősebb vas vonalat azonosítottam. Értéküket a Zajgyel¹⁹ táblázatból század angrsrom pontosságig jelöltem meg. Az ábra bal oldalán a 4., 5. tartományból három NaH vonalat tüntettem fel. (A zárójelben levő egész számpár az egyes sávokat, a P az ágat, az egy- vagy

kétjegyű szám a rotációs kvantumszámot jelenti.) A (10,1) P33-as NaH vonalat (4634, 18 Å) Johnson is észlelte.

A 3. ábrán látható spektrum a NaH spektrumával csak első, második, harmadik tartományban (4250 Å-től kb. 4600 Å-ig) egyezik meg, mert a többi tartományokat néhány erős ionvonal torzítja. A spektrumon kb. 70

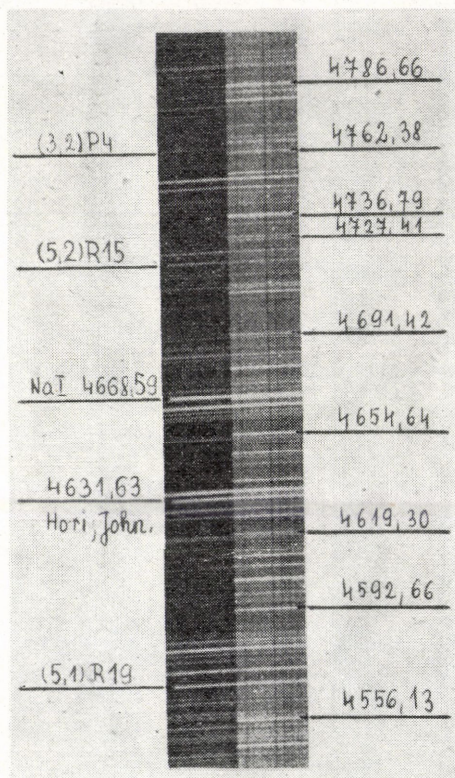


3. ábra
A NaH emissziós spektruma

Ce és néhány Na, O, H, Al, W atomvonal is található. A felismert atom-spektrumvonalak közül csak a szennyező Ce és az O vonalai kifogásolhatók.

A kisülési csőben elhelyezett kvarccsővet salétromsavval, vízzel, alkohollal és újból vízzel tisztítottam. A spektrum analízálása után derült ki, hogy a kvarccsővet CeO_2 -dal csiszolták. Ez az üvegcsiszolópor majdnem fehér, gyengén sárgás árnyalatú. és izzítás után a salétromsav alig oldja. Az említett tisztítás ezért kevésnek bizonyult.

A 4. ábrán a 4., 5. tartomány 20-szoros nagyításban látható. Az ábra jobb oldalán néhány erősebb vasvonalat, a bal oldalán intenzívebb NaH és egy nátrium ionvonalat jelöltem meg.



4. ábra

Részlet a NaH 20-szoros nagyítású emissziós spektrumból

2. A rotációs analízis

Mivel spektrográfunk diszperziója nem lineáris, a hullámhossz meghatározást a Hartmann-féle formulával⁸ végeztem. Spektrográfunk korrekciós görbéjét⁸ nem ismerjük, ezért megvizsgáltam, hogy 300, 100, 50 Å

hullámhossz-tartományban az általam mért és az irodalmi vasvonalak között maximálisan milyen hullámhossztérés adódik. 300 Å tartományban $\pm 0,6$ Å különbséggel nyertem a vasvonalakat, 100 Å-nél $\pm 0,3$ Å, 50 Å-nél szintén $\pm 0,3$ Å eltéréssel. A nem mérővonalaknál $\pm 0,5$ Å adódott.

A 750 Å hullámhossz-tartományt nyolc, közel 100 Å-ös tartományra osztottam.

Tartományonként három vas ($\lambda_1; \lambda_2; \lambda_3$) vagy más atomi mérővonalat választottam ki. A mérővonalak ($x_1 x_2 x_3$) távolságából, meghatároztam a tartományokra jellemző Hartmann-állandókat

$$\lambda_{t,i} = A_t + \frac{C_t}{B_t - X_{t,i}}$$

Ahol: t — a tartományokat jelenti $t = 1, \dots, 8$

i — a tartományonkénti mérővonalak számát $i = 1, 2, 3$.

A Hartmann-féle összefüggés tehát tartományonként egy-egy háromismeretlenes egyenletrendszer jelent. Elsődleges feladatomban a tartományok mérővonalainak vizsgálata, a Hartmann-állandók ($A_t; B_t; C_t$) kiszámolása volt. Az egyenletrendszer általánosan megoldva, gépi számolásra alkalmas összefüggéseket nyertem.

A numerikus számolást egy lengyel „Meskó” jelzésű mechanikus számológéppel végeztem.

A színkép vonalakat Zeiss Abbe-féle komparátorral, metronómiai sorrend⁸ betartásával mértem ki.

A Hartmann-állandók tartományonkénti meghatározása után kiszámoltam az ismeretlen spektrumvonalak hullámhosszait század angström pontossáig. A H. Kayser táblázat alapján interpoláció alkalmazásával több mint 800 spektrumvonal vákuumhullámszámát határoztam meg.

Az a tény, hogy felvételemet közép bontású spektrográffal és viszonylag kis expozíciós idővel készítettem, a komparálás lehetőségeit is megszabta. Munkámat nehezítette, hogy a sávfejek, valamint az R és P ágak felismerhetetlenek, s hogy az egymás közvetlen közelébe eső vagy részben egymásra eső vonalak néhány esetben egyetlen diffúz vonalnak tűntek, s a komparátor alatt nem lehetett szétválasztani őket. Analizált sávjaim ezért hiányosak.

Mérési anyagomat Hori⁵ dolgozata alapján $\pm 0,5$ Å hullámhossz intervallumon belül sávonként R és P ágakba soroltam. A sávok jelölését Olsson dolgozatának¹¹ figyelembevételével végeztem.

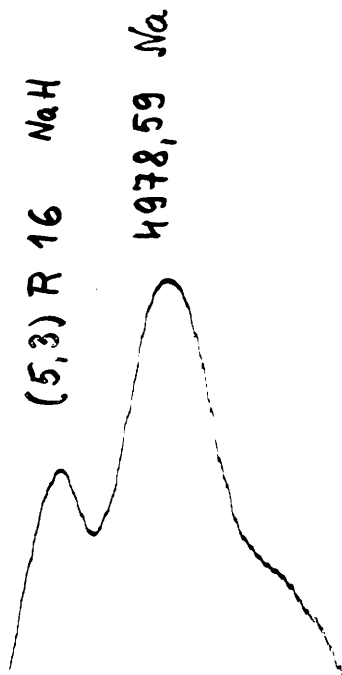
Erdemes megemlíteni, hogy a (6,1) sávban jelentkező R 5 4320,64 Å; R 7 4332,57 Å; P 3 4317,67 Å vonalak Johnson⁶, Hori^{5;4} Olsson¹¹ spektrumaiban egyaránt megtalálhatók.

Néha atomvonal molekulavonalat takar. Pl. Hori felvételén⁵ a (2,3) R 16-os hidridvonalat Na atomvonal fedti.

Analízisem során kikomparáltam ilyen vonalakat is, alulexponált felvételeim alapján, amelyeknél az expozíciós időt úgy sikerült megválasztanom, hogy a feketedési görbe egyenes szakaszán dolgozzam. Így a komparálásnál a maximális feketedésű helyet mérhettem. Ilyen módon mér-

teni néhány Ce atomvonallal takart NaH vonalat és egy Na atomvonallal takart hidridvonalat is.

Mikrofotométerrel készített felvételen a fedés jelensége jól kimutatható. Az 5. ábra az (5,3) R 16-os NaH vonal és az azt takaró 4978,59 Å hullámhosszúságú nátriumvonal egybeesését mutatja.



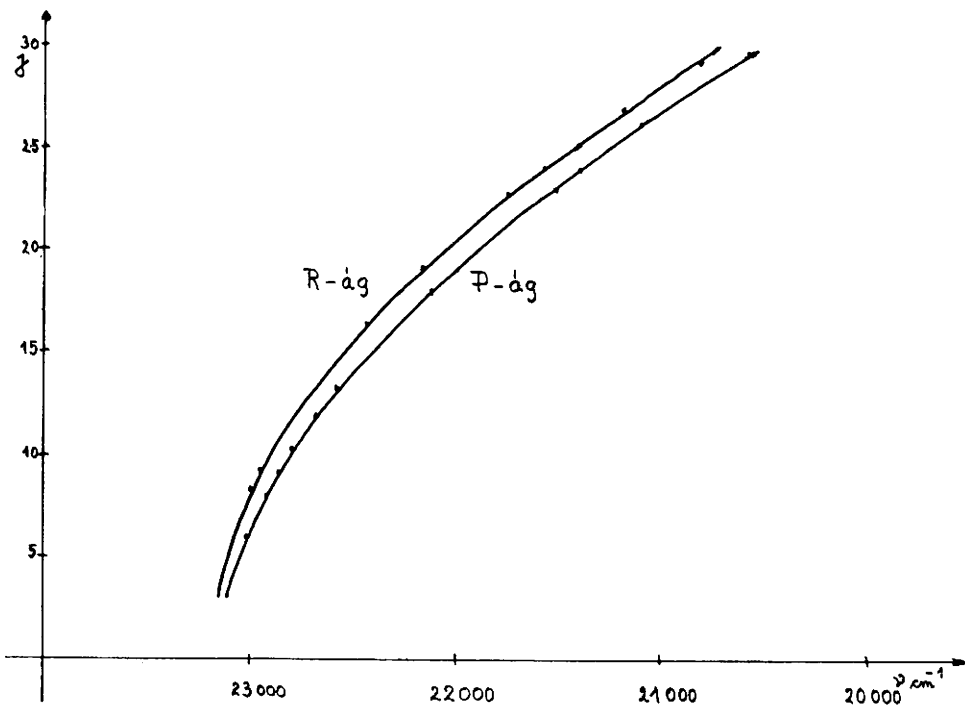
5. ábra
A NaH és a Na vonalának ko incidenciája

A vonalprofil széles részét a Na ionvonal, kiemelkedő keskeny részét a NaH vonal eredményezte.

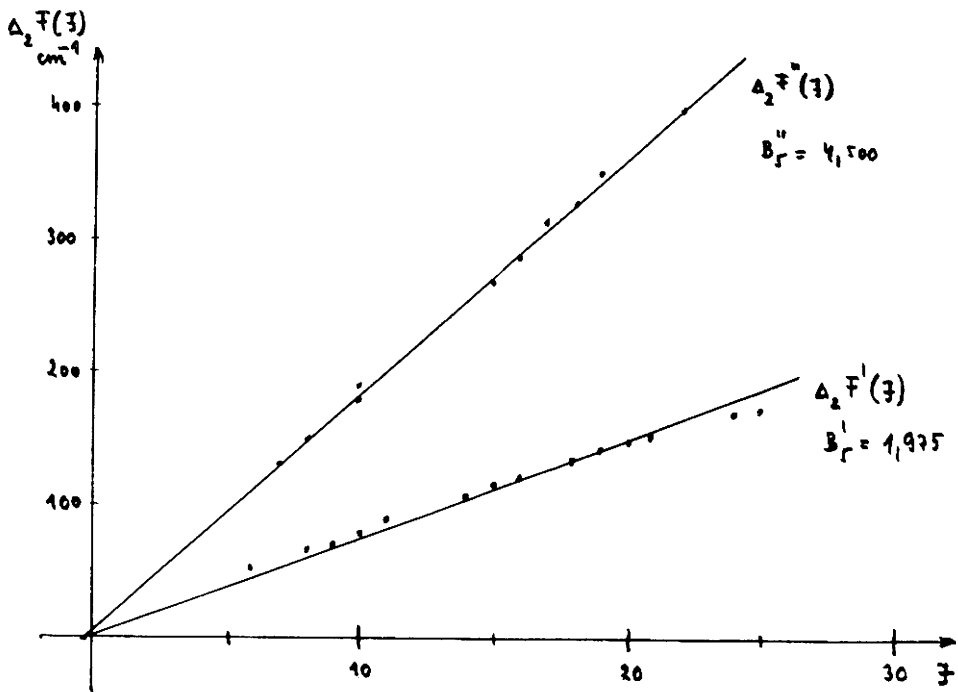
Egy-egy sáv hullámszám adatainak helyességét Fortrat-diagrammal ellenőriztem. Példaként bemutatom a 6. ábrán a (6,1) sáv Fortrat-diagramját. A rotációs állandókat az $y = 1/2$ -del osztott kombinációdifferenciákból számoltam ki.

Majd kiszámoltam a $B''_{v,j}$ és $B'_{v,j}$ rotációs állandókat. Egyes sávok (pl a [7,1]-sáv) rotációs állandóinak változásából jól leolvasható az az alkálihidrideknél jelentkező anomália, amely szerint a rotációs kvantumszámok függvényében a rotációs állandók értéke kezdetben növekszik, majd csökken.

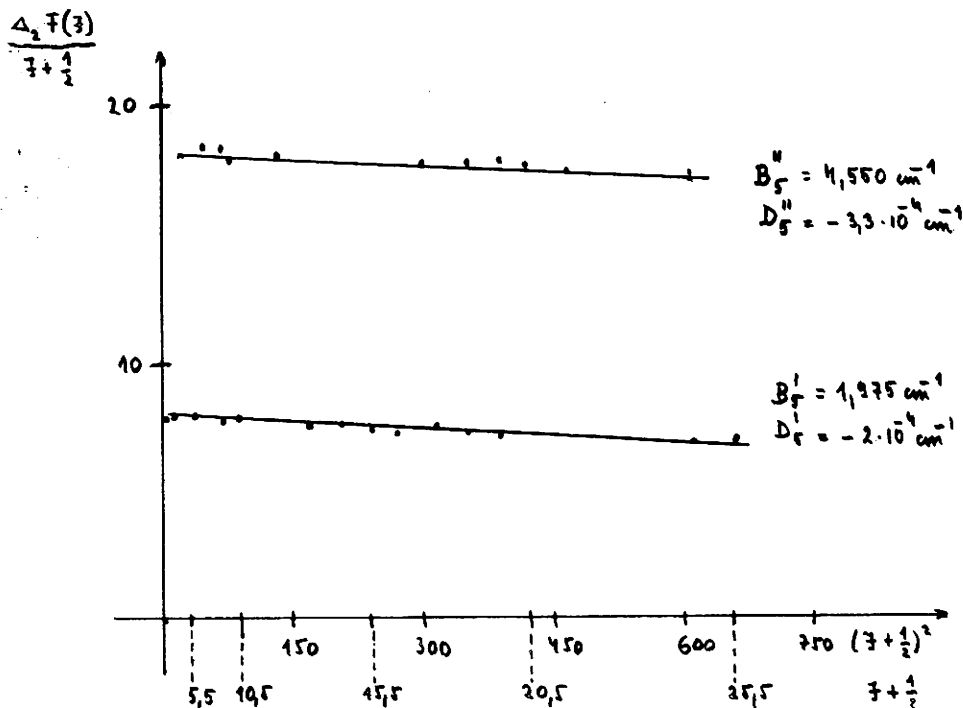
A $B''_{v,j}$ és $B'_{v,j}$ értékeiből a B''_v és B'_v állandókat gyors, grafikus eljárással³ 185. o. határoztam meg. A 7. ábrán a NaH (5,1) (5,2) (5,3)-sávok felső és alsó állapotaira vonatkozó $4_2 F''(J)$ és $4_2 F'(J)$ görbéket, a 8. ábrán a B''_v ; B'_v és D''_v ; D'_v rotációs állandók grafikus meghatározására al-



6. ábra



7. ábra



8. ábra

kalmas egyeneseket ábrázoltam. A grafikus eljárással nyert B_5'' , B_5' és D_5'' , D_5' állandókat az I. táblázatban állítottam össze. A $|\Delta B_5''|$; $|\Delta B_5'|$ és a $|\Delta D_5''|$; $|\Delta D_5'|$ valamint a $|\Delta B_6''|$; $|\Delta B_6'|$ a T. Hori⁵ által megadott és a méréseimből számolt eredmények különbségének abszolút értékeit mutatja.

I. TÁBLÁZAT

ν	B_5'' cm^{-1}	$ \Delta B_5'' $ cm^{-1}	D_5'' 10^{-4}cm^{-1}	$ \Delta D_5'' $ cm^{-1}	B_5' cm^{-1}	$ \Delta B_5' $ cm^{-1}	D_5' 10^{-4}cm^{-1}	$ \Delta D_5' $ cm^{-1}
3	4,700	0,131	-3,3	—	1,875	0,025	-2	0,02
4	4,625	0,076	-3,3	—	1,912	0,008	-2	0,02
5	4,550	0,021	-3,3	—	1,975	0,045	-2	0,02
6	4,525	0,125	-3,3	—	1,968	0,022	-2	0,02
7	—	—	—	—	1,875	0,052	-2	0,02
8	—	—	—	—	1,866	0,050	-2	0,02

A B_5'' -ből a B_6'' -t, valamint a B_5' -ből a B_6' -t a legkisebb négyzetek módszerével³ határoztam meg.

Ismeretes, hogy

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right).$$

Legyen

$$U_v = v + \frac{1}{2}.$$

Meghatároztam a

$$\bar{B}_v = \frac{1}{n} \sum B'_v$$

és a

$$U_v = \frac{1}{n} \sum U_n$$

számtani középértékeket.

Az α_e és B_e állandók

$$\alpha_e = \frac{\sum (U_v - \bar{U}_v) (B_v - \bar{B}_v)}{\sum (U_v - \bar{U}_v)^2},$$

$$B_e = \bar{B}_v - \alpha_e \cdot \bar{U}.$$

A B_e'' és a B_e' értékét a I. táblázat $v = 3 \dots 8$ -ig, $n = 1 \dots 6$ -ig B_v'' ; B_v' adataiból számoltam ki.

$$B_e'' = 4,896 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\Delta B_e''| = 0,062 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_e' = 1,929 \text{ cm}^{-1}$$

$$|\Delta B_e'| = 0,038 \text{ cm}^{-1}$$

II. TÁBLÁZAT

Sor- szám	$\lambda \text{ \AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	I	I_e	$\Delta \lambda \text{ \AA}$	Megjegyzés
1	4317,67	23154,15	1	0	+0,48	(4,0) R 13; (6,1) P3
2	4323,56	23122,61	00	1	-0,28	
3	4422,95	22603,02	2	0	+0,37	
4	4452,90	22450,99	2	0	+0,12	
5	4471,76	22356,80	0	1	+0,14	
6	4605,29	21708,10	0	00	+0,15	
7	4631,63	21584,65	10	2	+0,47	John.
8	4651,21	21493,78	00	00	-0,44	
9	4652,91	21485,93	4	1	-0,29	John. (8,2) R23
10	4735,34	21111,92	00	00	-0,02	
11	4755,60	21021,98	00	00	+0,30	(3,2) R4; (5,2) R17
12	4765,36	20978,93	00	00	+0,01	
13	4779,07	20918,74	00	0	-0,35	
14	4792,35	20860,78	00	00	-0,35	(8,2) R28
15	4815,12	20762,13	0	00	-0,10	
16	4827,18	20710,26	0	0	+0,25	
17	4883,59	20471,04	0	0	+0,45	

A II. táblázatban azoknak a spektrumvonalaknak az adatait foglaltam össze, amelyeket az analízis során Horihoz⁵ hasonlóan nem tudtam a NaH vonalak közé sorolni, s a Zajgyel¹⁹-féle táblázat atomvonalalaival sem tudtam azonosítani.

Köszönettel tartozom dr. Mátrai Tibor tanszékvezető főiskolai tanár úrnak, aki a témát irányította.

I R O D A L O M J E G Y Z É K

- ¹ Angerer E.—Elbert: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen 13., verbesserte und erweiterte Auflage Friedz. Vieweg Sohn. Braunschweig. Berlin, 1964.
- ² Balázs M.: A nátriumhidrid molekula $A^1\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$ sávrendszere (0,2), (1,2), (2,2), (3,2), (4,2), (5,2) sávjainak kiértékelése számítógépen. TDK X. Országos Konferenciája, Nyíregyháza, 1972.
- ³ Herzberg G.: Molekula-színképek és molekula-szerkezet I. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959.
- ⁴ Hori T.: Zs. Phys. 61. 352. 1930.
- ⁵ Hori T.: Zs. Phys. 71. 478. 1931.
- ⁶ Johnson E.: H. Phys. Rev 29. 85. 1927.
- ⁷ Koczkás E.: CsD spektruma. Budapesti Műszaki Egyetem. Disszertáció, 1969.
- ⁸ Mátrai T.: Gyakorlati spektroszkópia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963.
- ⁹ Mika J.—Török T.: Emissziós színképelemzés. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- ¹⁰ Nakamura G.: Zs. Phys. 59. 218. 1930.
- ¹¹ Olsson E.: Z. Phys. 93. 206. 1935.
- ¹² Pankhurst R.: C. Proc. Phys. Soc. (London) 62. A. 191. 1949.
- ¹³ Patkó Gy.: A nátriumhidrid (NaH) emissziós spektrumának vizsgálata. Egyetemi doktori disszertáció, Eger, 1970.
- ¹⁴ Patkó Gy.: A NaH elektronsávjaiara vonatkozó spektroszkópiai kutatások eredményeinek rövid áttekintése. Tud. Közl. X. kötet, Eger, 1972.
- ¹⁵ Pearse R.: W. B., Rep. Progr. Phys. V. 249. 1938.
- ¹⁶ Szpektrograf ISZP—51. Leningrád, 1962.
- ¹⁷ Watson W.: Phys. Rev. 32. 600. 1929.
- ¹⁸ Weizel W.: Zs. Phys. 60. 599. 1938.
- ¹⁹ Zajgyel A. N.—Prokofjev V. K.—Rajszkij Sz. M.: Tablicü. Szpektrolnühlinij. Gosz. Izd. Tech. Teoreticeszkoj Literaturü, Moszkva—Leningrád, 1952.

ÜBER ROTATIONS — ANALYSE EINIGER ELEKTRONEN — BANDEN $X^1\Sigma^+, A^1\Sigma^+$ DES NaH-MOLEKÜLS

by Dr. G. Patkó

Das Thema dieser Abhandlung ist die Untersuchung über den Wellenlängenbereich zwischen 4250 Å—5000 Å mit Spektrograph ISZP 51 aufgenommener Spektrogrammen des NaH — Moleküls und deren Rotations — Analyse.

Das Versuch wurde mit einer verlässlichen NaH — Entladungsröhre — Lichtquelle vollgeföhrt, welche von dem Verfasser auf Grund der bisherigen fachliterarischen Daten zusammengestellt wurde.

Die Emissions — Spektralaufnahmen über den $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Sigma^+$ Banden des Natriumhydrids können zur Kontrolle der in der Fachliteratur mitgeteilten bisherigen Ergebnisse dienen.