

A KÉTATOMOS MOLEKULÁK SPEKTROSKÓPIÁJÁNAK ALAPFOGALMAI

DR. PATKÓ GYÖRGY

(Közlésre érkezett: 1973. december 11.)

A tanszéki kutatóhelyünk hároméves kutatási tervében kétatomos molekulák emissziós és abszorpciós elektronsáv színképeinek tanulmányozása is feladatunk. E téma művelésének laboratóriumi feltételeit 10 év alatt sikerült megteremtünk. Ezt bizonyítja számos spektroszkópiai tudományos publikáció. Hogy a tudományos munkánkba fiatalabb oktatók, főiskolai hallgatók is bekapcsolódhassanak, hasznosnak véltük a kétatomos molekulák spektroszkópiájának alapfogalmait számukra összefoglalni. Ezt szolgálja jelen rövid dolgozat.

A molekulaspectroszkópia fontos feladata a molekulát felépítő atommagok távolságainak, valamint az elektronfelhő eloszlásának, gerjesztési lehetőségeinek, ionizációs és disszociációs energiáinak, különböző molekula-állandóinak stb. kísérleti megállapítása és ennek alapján a színképben észlelt szabályosságok elméleti értelmezése. Az alkálihidridek kísérleti vizsgálata azért is jelentős, mert ezek a molekulák mindkét atomukban csakis egy-egy valencia-elektront tartalmaznak, s ezért a kísérleti eredmények elméleti értelmezése könnyebb, egyben elvi szempontból érdekesebb, mint a többi kétatomos molekuláé. Az elméleti molekulafizikai kutatás számára a kétatomos molekulák optikai színképének vizsgálata sok egyéb értékes információt is nyújt.

A molekula színképeknek is a Bohr-féle frekvenciafeltétel a nyitja, vagyis a molekula-vonalak hullámszámaikat is termértékek különbsége szolgáltatja.

A molekula termértékben $T = \frac{E}{hc}$ is mérhető T (cm^{-1}) energiájának ΔT változását első közelítésben a következő összefüggéssel adhatjuk meg:

$$\Delta T = \Delta T_e + \Delta G(v) + \Delta F(J) \quad (1)$$

ahol a kvantumátmenetnél ΔT_e — az elektron, $\Delta G(v)$ — a vibrációs, $\Delta F(J)$ — a rotációs termértékek változását, v a vibrációs, J — a rotációs kvantumszámot jelenti.

Itt a $G(v)$ vibrációs termértéket:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad (2)$$

kifejezés írja le. Az ω_e ; $\omega_e x_e$; $\omega_e y_e$ az ún. vibrációs állandók. Mindig fennáll, hogy $|\omega_e| > |\omega_e x_e| > |\omega_e y_e|$ és $\omega_e x_e < 0$. Ezért a $\Delta G \left(v + \frac{1}{2} \right) = G(v+1) - G(v)$ értékek v növekedésével általában monoton csökkennek.

Az $F_v(J)$ rotációs termértékek pedig:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \dots \quad (3)$$

alakban állíthatók elő, ahol a B_v , D_v és H_v ún. rotációs állandók, a J rotációs kvantumszám. Itt is teljesül egy $|B_v| > |D_v| > |H_v|$ egyenlőtlenség, továbbá:

$$\begin{aligned} B_v &= B_e + \alpha_1 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \alpha_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \\ D_v &= D_e + \beta_1 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \beta_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \\ H_v &= H_e + \gamma_1 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Általában érvényes a következő egyenlőtlenség: $|\delta_1| > |\delta_2|$, ha $\delta = \alpha, \beta, \gamma$. A legtöbb rotációs állandó értéke v növelésével monoton csökken.

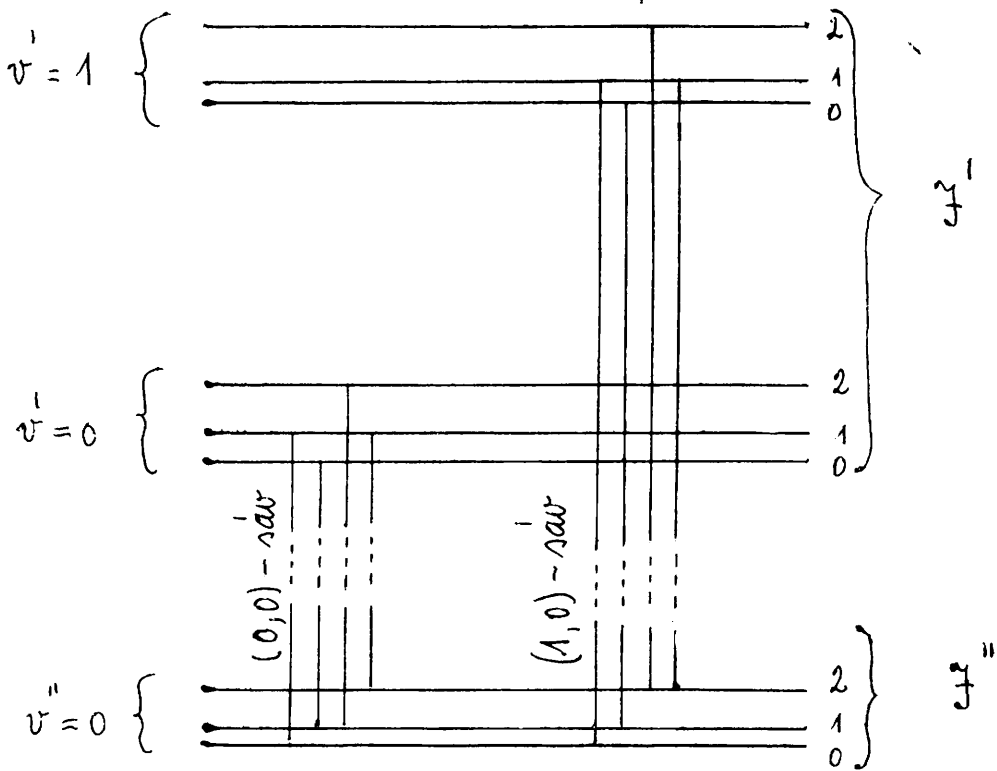
A T_e elektrontermértékét a molekula egy vagy több világító elektronjainak állapota szabja meg. Az alsó és a felső elektronállapothoz tartozó v ; ω_e ; $\omega_e x_e$; B , D és H mennyiségeket „, illetve ’ jellel különböztetjük meg. A rezgési-rotációs színeképnél $\Delta T_e = 0$, a vibrációs kvantumszám Δv változása általában 0, ± 1 . (1. ábra.)

Elektronsáv színeképnél az egynél nagyobb érték is lehet. Az említett átmenet szabályainak modellszerű megfogalmazása Francktól, kvantummechanikai megalapozása Condontól származik (7), (5), (2). A sávok intenzitását a Franck—Condon-elv alkalmazásával határozhatjuk meg (2. ábra). A rotációs-kvantumszám változása 0, ± 1 lehet. Ha a molekula elektronállapotait Λ mellék-kvantumszámmal jellemezzük, a kiválasztási szabály értelmében

$$\Delta \Lambda = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$$

akkor $\Delta J = 0; \pm 1$, de $\Delta \Lambda = 0$ -nál $\Lambda = 0$, akkor

$$\Delta J = \pm 1. \quad (4a)$$



1. ábra

A $(0,0)$ és $(1,0)$ sáv vonalainak leszármaztatási skémájából. Sávok jelölése: $(v'; v'')$

A rezgési-rotációs, valamint az elektronsáv szinképénél is a ΔJ átmeneteknek megfelelően $\Delta J = +1$ -nél R-, -1 -nél P, 0 -nál Q-ágot különböztetünk meg. A három ág hullámszámai az (1) egyenlet, valamint a B' és B'' tagok figyelembevételével:

$$\text{R-ág } \Delta T = \Delta T_e + (B' + B'')J + (B' - B'')(J+1)^2 \dots, J = 0, 1, 2 \dots m \quad (5)$$

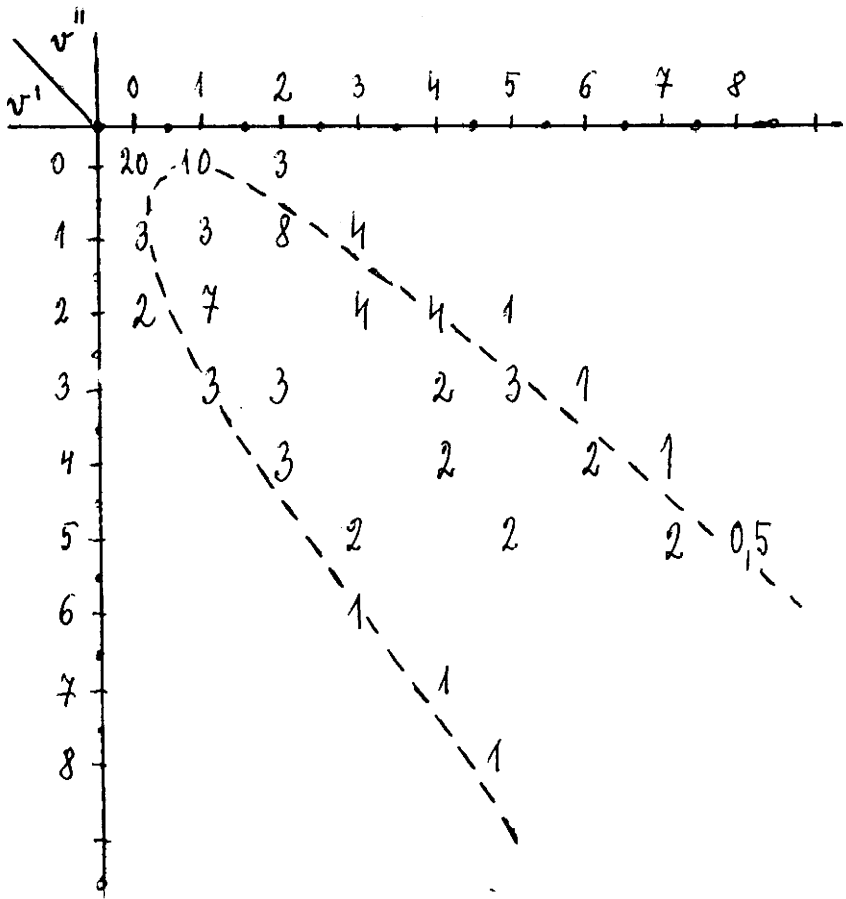
$$\text{Q-ág } \Delta T = \Delta T_e + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 \dots, J = 1, 2, \dots m \quad (6)$$

$$\text{P-ág } \Delta T = \Delta T_e - (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 \dots, J = 1, 2, \dots m \quad (7)$$

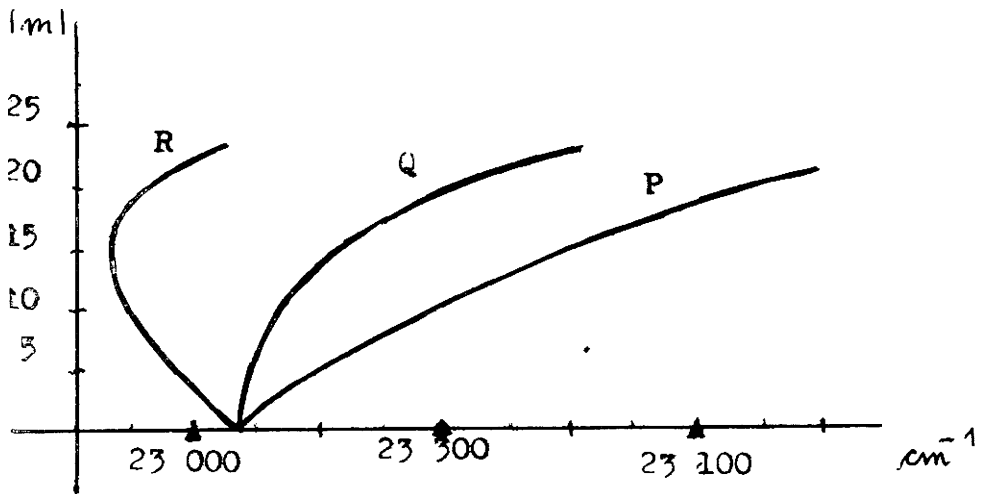
Az (5), (6), (7) összefüggések ábrázolásával a Fortrat-diagramot nyerjük! (3. ábra) A Q-ág tehát csak akkor hiányzik, ha az átmenetben szereplő mindkét elektronállapot Σ -term, ugyanis (4a) miatt $\Delta J = \pm 1$ lehet.

A molekula-állandók meghatározásánál figyelembe vesszük, hogy a P-ág minden vonalának az R-ágban egy ugyanolyan felső állapotú vonal felel meg. E két vonal hullámszám-különbsége $\Delta_2 F''(J)$ -vel egyenlő. Tehát

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1). \quad (8)$$



2. ábra
Intenzitáselosztás a PN sávrendszerében



3. ábra
Az ALH-sávjának Fortrat-diagramja

A két közös alsó állapotú hullámszám-különbség

$$A_2 F'(J) = R(J) - P(J). \quad (9)$$

A (8) és (9) kombináció-differenciák egyezése könnyen igazolható.

A kétatomos molekula állapotának potenciálgörbáját legjobban *P. M. Morse* (1929) függvényével oldhatjuk meg,

$$V''(\tau) = D [1 - e^{-a(\tau - \tau_e)}]^2, \quad (10)$$

ahol: a — állandó, τ — magtávolság, τ_e — egyensúlyi magtávolság, D — disszociációs energia. (4. ábra.)

A gerjesztett állapot potenciálgörbáját inkább *T. Dunham* (1932) függvényével:

$$V'(\tau) = a'_0 \xi'^2 (1 + a'_1 \xi' + a'_2 \xi'^2 + \dots) \quad (11)$$

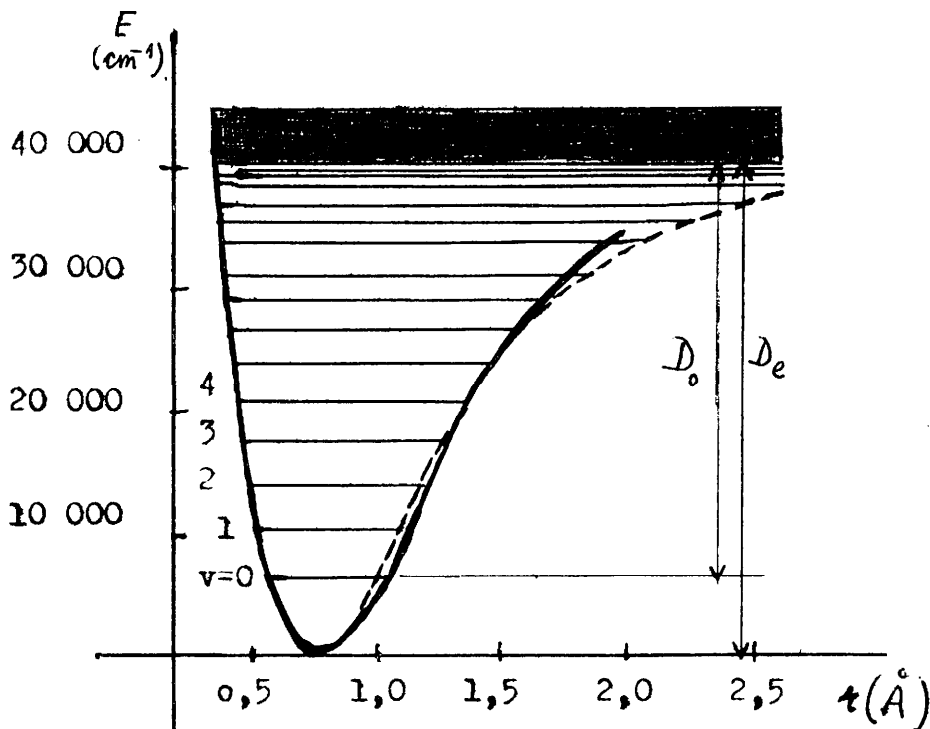
adjuk meg, ahol

$$\xi' = (\tau - \tau'_e) \cdot \tau'_e$$

a'_i — állandó $i = 0, 1, 2, \dots$

τ'_e — egyensúlyi magtávolság

τ' — magtávolság.



4. ábra

A H_2 alapállapotának potenciálgörbéje rezgési szintekkel és folytonos természetűen. A szaggatott görbe a Morse-féle görbe

* A 4. ábrán a τ -megtávolságot r -rel jelöljük.

Ha egy A és egy B kétatomos molekula atomjainak rendszáma megegyezik, de tömegszáma különböző, a két molekula megfelelő spektrumvonalai közötti kapcsolatot az izotóp-effektus törvényszerűségeivel értelmezhetjük. Legyen az A molekula redukált tömege μ_a , a B molekuláé μ_b , a megfelelő hullámszámok pedig ω_a és ω_b . Akkor igaz a

$$\frac{\omega_a}{\omega_b} = \sqrt{\frac{\mu_b}{\mu_a}} = \rho \quad (12)$$

összefüggés. Kimutatható, hogy az A és B molekula potenciális energiafüggvényei igen magas közelítésben azonosak. A tömegbeli különbség csak a molekula rezgési és forgási energiáira van hatással. Tehát, ha az A molekula energiaváltozása (1) egyenlettel, akkor a B molekuláé

$$\Delta T = \Delta T_e + \Delta G_\rho(v) + \Delta F_\rho(J) \quad (13)$$

egyenlettel adható meg. A $\Delta G(v)$ és a $\Delta G(v)$, valamint a $\Delta F(J)$ és a $\Delta F_\rho(J)$ függvények közötti kapcsolatot a ρ különböző hatványaival való szorzásával határozhatjuk meg.

T. Dunham az A molekula és a B izotóp molekula vibrációs állandói között a következő összefüggést találta:

$$\omega_e^i = \rho \omega_e; \quad \omega_e^i x_e^i = \rho^2 \cdot \omega_e x_e; \quad \omega_e^i y_e^i = \rho^3 \cdot \omega_e y_e, \quad (14)$$

ahol: ω_e^i ; $\omega_e^i x_e^i$; $\omega_e^i y_e^i$ — a B izotóp molekula, ω_e ; $\omega_e x_e$; $\omega_e y_e$ — az A molekula vibrációs állandói.

A rotációs-állandók közötti összefüggés eredményes vizsgálata szintén T. Dunham nevéhez fűződik. Számításaink eredménye:

$$B_e^i = \rho^2 B_e; \quad \alpha_e^i = \rho^3 \alpha_e; \quad D_e^i = \rho^4 \cdot D_e; \quad \beta^i = \rho^5 \beta, \quad (15)$$

ahol: B_e^i , α_e^i , D_e^i , β^i — a B izotóp molekula, B_e , α_e , D_e , β az A molekula rotációs-állandóit jelenti.

A helyes vibrációs-kvantumszámok megállapításánál ezt a függvénykapcsolatot eredményesen alkalmazzák a molekula-spektroszkópusok.

IRODALOMJEGYZÉK

1. *Budó Á.—Kovács I.*: Molekula-színképek. Egyetemi Nyomda, 1948.
2. *Borsdorf R.—Sholz M.*: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Akademie Verlag Berlin. 1964.
3. *Eucken A.*: I. Band Atom — und Molekularphysik 1. Teil. Atom und Ionen. Berlin, Springer Verlag. 1950.
4. *Grimsehl*: Lehrbuch der Physik IV. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1964.
5. *Herzberg G.*: Molekula-színképek és molekulaszerkezet. I, Akadémiai Kiadó, 1959.
6. *Hund F.*: Linienspektren und Periodisches System der Elemente, Verlag von Julius Springer. Berlin, 1927.
7. *Landolt—Börnstein*: Physikalische — Chemische Tabellen (Erster Ergänzungsband) 5. Aufl. Verlag von Julius Springer. Berlin, 1927.
8. *Mátrai T.*: Gyakorlati spektroszkópia, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1963.
9. *Mika J.—Török T.*: Emissziós színképelemzés, Akadémiai Kiadó, 1968.
10. *Zajdel A. N.—Prokofjev V. K.—Rajszkij Sz. M.*: Tablicuj Szpektrálnüchlinij. Gosz. Izd. Techn. Teoriticseszkoy Literaturü, Moszkva—Leningrád, 1952.