

AZ ALKÁLIHIDRID MOLEKULÁK KÍSÉRLETI SPEKTROSKÓPIAI IRODALMÁNAK RÖVID ÁTTEKINTÉSE

DR. PATKÓ GYÖRGY

(Közlésre érkezett: 1977. február 10.)

Ebben a dolgozatban összefoglaló referátumot állítottam össze az alkálihidrid és alkálideuterid molekulák elvileg érdekes és fontos elektronsávszínképek kísérleti vizsgálatában elért irodalmi eredményekről.

A LiH molekula elektronsávszínképét *W. Watson* (1) gerjesztette ivkísülésben 1925-ben. *G. Nakamura* saját felvételei alapján (2) 1930-ban már a színkép részletes rotációs és vibrációs analíziséről számolt be. Emissziós és abszorpciós felvételeit közép- és nagybontású spektrográffal készítette. Analízise helytállónak bizonyult, de a kiszámolt molekula-állandók még nem voltak irodalmi pontosságúak. Igen jelentős azonban az az észrevétele, hogy míg a $G(v + 1/2)$ értékek más molekuláknál a v növelésével általában monoton csökkennek, addig a LiH első gerjesztett elektronállapotában a ΔG értékek növelésével először növekednek, s csak egy maximum elérése után csökkennek tovább növekvő v -vel. Ezt a LiH $A^1\Sigma$ nívóján észlelt anomáliát ő közölte először az irodalomban. A LiH valamint a LiD optikai spektrumának pontos feldolgozása mégis *F. H. Crawford* és *T. Jorgensen* (3), (4), (5) nevéhez fűződik. Ők már nagy felbontóképességű spektrográffal és az izotópeffektus felhasználásával ismételték meg a Nakamura korábbi felvételeit és analízisét, s így jóval pontosabb mérési eredményük lehetővé tette a LiD spektrumával és ennek analízisével az összehasonlítást is.

Crawford és *Jorgensen* kiváló munkájának eredményei későbbi elméleti vizsgálódások alapjául is szolgáltak. A LiH és LiD említett $G(v)$ anomáliáját *W. Weizel* (6) próbálta először elméletileg értelmezni, mint lekapcsolódási („Entkopplung”) jelenségét. *Crawford* és *Jorgensen* azonban később cáfolták *Weizel* elméletét. Amíg a LiH-re vonatkozó $G(v)$ görbét *Nakamura* csak harmadfokú polinommal közelítette meg, addig *Crawford* és *Jorgensen* ötödfokú polinommal jobb eredményt ért el. *R. S. Mulliken* (7) a LiH potenciálgörbéjének szokatlan alakját értelmezve az $A^1\Sigma$ állapot több $^1\Sigma$ állapot szuperpozíciójának tekintette.

R. Velasco (8) az alkálihidridek kutatásának új fejezetét nyitotta meg a $^1\pi$ jellegű gerjesztett állapot felfedezésével. Lefényképezte 16 méteres abszorpciós úthossz alkalmazásával a LiH 2000 Å–3000 Å közötti ultraibolya tartományát. A $^1\Sigma$ és a $^1\pi$ állapotok közötti átmenetből négy sáv rotációs és vibrációs analízisét adta meg.

A NaH-molekula emissziós színképét *E. H. Johnson* (9) fényképezte először. Kísérlete jónak, analízisének nagyobb része azonban hibásnak bizonyult. 1930-ban *T. Hori* (10), (11) analízálta a NaH abszorpciós spektrumát, 1931-ben pedig a NaH emissziós felvételéről, analíziséről számolt be. Ebben a dolgozatában az abszorpciós spektrum vibrációs analízisét módosította, minden v^2 -kvantumszámát eggyel megnövelte, mert

dolgozatában analízisét maga is kétesnek ítéli. Néhány év múlva *E. Olsson* (12) nagyobb bontású spektrográffal a NaH abszorpciós felvételével ellenőrizte *T. Hori* méréseit, majd a NaD abszorpciós analízisét készítette el.

Az izotóp-effektus figyelembevételével a *T. Hori* által megadott vibrációs kvantumszámozás minden v' értékét megnövelte három egységgel. Így a NaH és NaD molekulák állandói kielégítették az elméleti összefüggéseket. A NaH spektrumáról *R. C. Pankhurst* (13) *A. G. Gaydon* és *R. W. B. Pearse* (14) módszerével kisülési csövel készített felvételeket. A felső állapot állandóinak pontosabb kiszámítása érdekében az alacsony v' -kvantumszámú sávokat analizálta. Új eredményt *T. Hori* és *E. Olsson* munkájához képest nem hozott, de állandói az előzőeknél pontosabbak. Megszerkesztette az alsó és felső állapot potenciálgörbéit, melyek segítségével intenzitás-elosztást is számolt.

A KH spektrumát emisszióban és abszorpcióban *G. M. Almy* és *C. D. Hause* (15), (16) fényképezte 1931-ben. A sávrendszer vörös felőli oldalán készítettek felvételeket azért, hogy az alacsony vibrációs kvantumszámú sávok analízisével a v' -számozást helyesen adhassák meg. A következő évben *T. Hori* (17) is felvette és analizálta a KH spektrumát. Munkájában a $v' = 24$ -es felső állapotú sáv vonalait is sikerült kimérnie. *S. Imanishi* (18), (19) 1941-ben a KD színeképét elemezte. Eredménye: a KH és KD spektrumai között $20\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ mértékű izotóp-felhasználást észlelt. 1966-ban *J. R. Bartky* (20) lefényképezte a KH abszorpciós spektrumát és egyetlen sáv rotációs analízisét dolgozta fel, majd megismételte *S. Imanishi* (19) mérései alapján a $\text{KD } A^1\Sigma$ állapotára vonatkozó vibrációs analízist és ennek nyomán kénytelen volt a vibrációs kvantumszámokat hárommal, *G. M. Almy* és *C. D. Hause* (16) KH-re vonatkozó vibrációs számozását kettővel növelni.

A RbH analízisét *A. G. Gaydon* és *R. W. B. Pearse* (21) végezték először 1939-ben. Gondos munkájuk ellenére sem sikerült megadniok a helyes vibrációs kvantumszámokat. 1966-ban *J. R. Bartky* (22) a RbD abszorpciós spektrumának tanulmányozása után rámutatott arra, hogy a RbH és RbD spektrumai között az izotóp-elmélet adta összefüggés csak akkor áll fenn, ha *A. G. Gaydon* és *R. W. B. Pearse* RbH-re vonatkozó analízisében a $\text{RbH } A^1\Sigma$ állapotán a v' számozást hárommal növeli.

A CsH emissziós spektrumával *G. M. Almy* és *M. P. Rassweiler* (23) foglalkoztak 1937-ben. A v' számozás helyes megállapításának lehetőségét a CsD spektrumának analízisétől várták. A CsD analízisét *Császár L. – Koczás E. – Mátrai T.* (24) *J. R. Bartky* (25) és *Koczás E.* (26) oldották meg. Publikációik (22), (18) azonos napon, 1966. július 5-én érkeztek a folyóiratokhoz *Acta Physica Hungarica* (24) *Jorn. Mol. Spectroscopy* (25). Mindkét dolgozat szerzői a CsD abszorpciós spektrumának analízise alapján három egységgel növelték az *G. M. Almy* és *M. P. Rassweiler* által megadott v' kvantumszámozást.

Az alkálidrid molekulák optikai spektrumaira vonatkozó kísérletek, analízisek e rövid áttekintéséből is megállapíthatjuk, hogy a Σ állapotok kutatásának kísérleti szakasza lezárult. A Σ állapotok tanulmányozása elsősorban elméleti feladattá vált.

Új fejezetet nyithat azonban az alkálidridek színképeinek kísérleti kutatásában is az a feltételezés, amely szerint – figyelembe véve az alkálidridek kémiai, fizikai, optikai spektrumainak feltűnő hasonlóságát, a többi alkálidridnek is van π állapota.

Az alkálidridek Σ állapotainak rotációs és vibrációs állandói között fennálló törvényszerűségek kiolvashatók a következő táblázatokból, amelyekben az irodalom felhasználásával az alkálidrid molekulák állandóit állítottam össze:

I. Alkálihidridek $A^1\Sigma^+$ és $X^1\Sigma^+$ rotációs állandói

Állapot	Állandó	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$A^1\Sigma^+$	Be	2,819	1,756	1,344	1,234	1,126
	α_1	0,078	0,057	0,030	0,019	0,019
	α_2	-0,026	-0,005		-0,002	-0,002
	$10^4 \cdot D_e$	-16,3	-2,15	-1,44		-1,04
$X^1\Sigma^+$	Be	7,5131	4,9012	3,415	3,019	2,709
	α	-0,213	-0,135	-0,083	-0,07	-0,057
	$10^4 \cdot D_e$	-8,617	-3,32	-1,65	-1,2	-1,00

II. Alkálihidridek $A^1\Sigma^+$ és $X^1\Sigma^+$ vibrációs állandói

Állapot	Állandó	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$A^1\Sigma^+$	ω_e	234,41	308,6	228,23	211,74	168
	$\omega_e X_e$	28,95	5,5	5,75	6,47	7,45
	$\omega_e Y_e$	-4,18	-0,2	-0,169	-0,253	-0,28
	$\omega_e Z_e$	0,51			0,003	0,003
	$\omega_e W_e$	-0,039				
$X^1\Sigma^+$	ω_e	1405,7	1172,9	987,4	936	890,7
	$\omega_e X_e$	-23,20	-20,3	-15,5	-14	-12,6
	$\omega_e Y_e$	0,16	0,15	0,09		0,11

IRODALOM

1. Watson W., Phys. Rev. 32. 600. 1929.
2. Nakamura G., Zs. Phys. 59. 218. 1930.
3. Crawford F. H., Jorgensen T., Phys. Rev. 47. 358. 1935.
4. Crawford F. H., Jorgensen T., Phys. Rev. 47. 932. 1935.
5. Crawford F. H., Jorgensen T., Phys. Rev. 49. 745. 1936.
6. Weizel W., Zs. Phys. 60. 599. 1938.
7. Mulliken R. S., Phys. Rev. 50. 1028. 1936.
8. Velasco R., Can. J. Phys. 35. 1204. 1957.
9. Johnson E. H., Phys. Rev. 29. 85. 1927.
10. Hori T., Zs. Phys. 61. 352. 1930.
11. Hori T., Zs. Phys. 71. 478. 1931.
12. Olsson E. Z. Phys. 93. 206. 1935.
13. Pankhurst R. C. Proc. Phys. Soc. (London) 62 A., 191. 1949.
14. Pearse R. W. B., Rep. Progr. Phys. V. 249. 1938.
15. Almy G. M., Hause C. D., Phys. Rev. 39. 178. 1932.
16. Almy G. M., Hause C. D., Phys. Rev. 42. 242. 1932.
17. Hori T. Mem, Coll. Eng. 6. 1. 1933.
18. Imanishi S., Nature. 143. 165. 1939.
19. Imanishi S., Paperst, Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo. 39. 45. 1949.
20. Bartky J. R. J. Mol. Spectr. 21. 25. 1966.

21. Gaydon A. G., Pearse R. W. B., Proc. Roy. Soc. 37. 173. 1939.
22. Bartky J. R., J. Mol. Spectr. 21. 25. 1966.
23. Almy G. M., Rassweiler M. P., Phys. Rev. 53. 890. 1938.
24. Császár L., Koczkás E., Mátrai T. KFKI Közlemények 12. 175. 1964.
25. Bartky J. R., J. Mol. Spectr. 21. 25. 1966.
26. Koczkás E. Bp. Műszaki Egyetem. Disszertáció 1969.

Die experimental spektroskopische Literatur über die Alkalyhidrid-Molekülen im Überblick
Dr. György Patkó:

Dieses Abhandlung is ein zusammenfassendes Referat. Sie fasst die fachliterarischen Erfolge zusammen, die in der Untersuchung der Spektren der Alkálidrid und wichtig sind.