

A spektroszkópiában gyakran nem az energiát, hanem annak hc -vel osztott értékét, a spektroszkópiai termet adják meg hullámszám (cm^{-1}) egységben, ahol h a Planck-állandó, c pedig a fénysebesség vákuumban. Az "elektron" termet T_e -vel, a "rezgési" termet pedig $G(v)$ -vel jelölik. A színeképsáv maximumának hullámszáma ($\tilde{\nu}_{v',v''}$) tehát:

$$\tilde{\nu}_{v',v''} = (T_e' - T_e'') + (G(v') - G(v'')). \quad (4.2)$$

Standard körülmények között, a jódmolekula esetében a gerjesztés az elektron alapállapotából történik, ahol T_e'' definíció szerint zérus, T_e' pedig azonos annak a hipotetikus átmenetnek az energiájával ($\tilde{\nu}_e$), amely a két potenciálgörbe minimuma között jönne létre. Egy rezgési term — amennyiben a molekula potenciális energiáját a Morse-féle potenciálfüggvény írja le (ld. alább) — a következő:

$$G(v) = \tilde{\nu}(v + \frac{1}{2}) - x_e \tilde{\nu}(v + \frac{1}{2})^2, \quad (4.3)$$

ahol $\tilde{\nu}$ a sajátrezgés hullámszáma (ez $v=0$ esetben gyakorlatilag a cm^{-1} -ben kifejezett rezgési energia kétszerese), x_e pedig az anharmonicitási tényező. Ezt az összefüggést felhasználva a (v', v'') átmenet energiája hullámszám egységben:

$$\tilde{\nu}_{v',v''} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}'(v' + \frac{1}{2}) - x_e' \tilde{\nu}'(v' + \frac{1}{2})^2 - \tilde{\nu}''(v'' + \frac{1}{2}) + x_e'' \tilde{\nu}''(v'' + \frac{1}{2})^2. \quad (4.4)$$

A (4.4) egyenletben szereplő öt ismeretlen algebrai úton, ún. többváltozós lineáris regresszióanalízissel meghatározható, ha elegendően sok $\tilde{\nu}_{v',v''}$, v' , v'' értékhármast ismerünk a vizsgált anyag színeképe alapján. Ha nem végezzük el a regresszióanalízist, akkor az öt ismeretlenből kettő kiszámítható egy egyszerű grafikus eljárással. Ebben az esetben a maradék három ismeretlen értékét irodalmi adatokkal helyettesítjük. Az alábbiakban ezt az egyszerűbb eljárást részletezzük.

Valamely $(v', 0'')$ átmenet hullámszámát a következőképpen írhatjuk fel:

$$\tilde{\nu}_{v',0''} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}'(v' + \frac{1}{2}) - x_e' \tilde{\nu}'(v' + \frac{1}{2})^2 - G(0''). \quad (4.5)$$

Hasonlóképpen, a $((v+1)', 0'')$ átmenet hullámszáma:

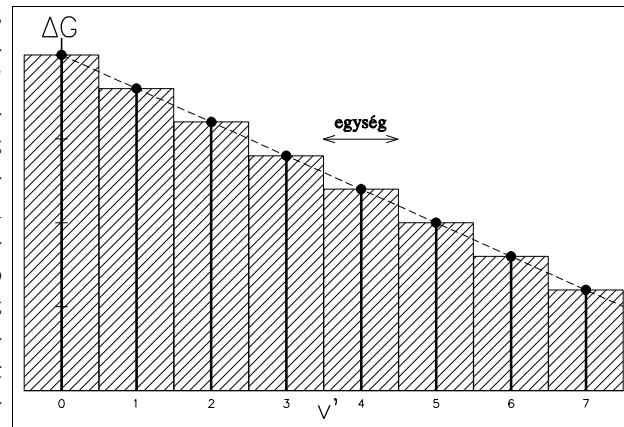
$$\tilde{\nu}_{(v+1)',0''} = \tilde{\nu}_e + \tilde{\nu}'(v' + 1 + \frac{1}{2}) - x_e' \tilde{\nu}'(v' + 1 + \frac{1}{2})^2 - G(0''). \quad (4.6)$$

Ebből a két szomszédos színeképvonal hullámszámának különbsége (az egyenlet természetesen érvényes az 1" és 2" szintről induló gerjesztésekre is, ez a fentihez hasonló levezetésekkel könnyen belátható):

$$\Delta G = \tilde{\nu}_{(v+1)',0''} - \tilde{\nu}_{v',0''} = (\tilde{\nu}' - 2x_e' \tilde{\nu}') - (2x_e' \tilde{\nu}')v'. \quad (4.7)$$

ΔG -t a v' függvényében ábrázolva (4.2 ábra) az ún. **Birge-Sponer** diagramot kapjuk. A szaggatott vonallal jelölt egyenes meredekségéből $x_e' \tilde{\nu}'$ -t, tengelymetszetéből pedig $\tilde{\nu}'$ -t határozhatjuk meg. Az a v' érték, ahol $\Delta G=0$, vagyis ahol az egyenes metszi a v' tengelyt (az ábrán nincs feltüntetve!), megadja a gerjesztett elektron-állapot maximális rezgési kvantumszámát ($v'_{\max}$), amely felett a molekula disszociációja bekövetkezik. Ha az egyenes és a v' tengely metszéspontja nem pontosan egész szám, akkor $v'_{\max}$ az a legnagyobb egész szám, amely még kisebb a metszéspont v' koordinátájánál.

A 4.2 ábrán a függőleges vastag vonalak azzal az energiával arányosak, amely a v' állapotú molekula $(v'+1)$ állapotba történő gerjesztéséhez szükséges. A v' és a $v'_{\max}$ közötti ΔG -k összege azzal a gerjesztési energiával egyenlő, amely a v' állapotban lévő molekula disszociációjához szükséges. Ha ehhez az energiához hozzáadjuk az adott v' -höz tartozó elnyelési maximumból számított energiát, akkor az említett E^* -ot kapjuk.



4.2 ábra: A Birge-Sponer diagram sematikus ábrája.

Ezt az összegzést az egyenes alatti terület meghatározására egyszerűsíthetjük. Ha kihasználjuk azt, hogy a v' -k között a különbség egységnyi, akkor könnyen belátható a 4.2 ábra alapján, hogy a bevonalkázott téglalapok területeinek számértékei megegyeznek a v' -knél vett függvényértékekkel. Mivel az egyenes alatti trapézok területe megegyezik a téglalapok területével, így:

$$\begin{aligned} E^* &= \tilde{\nu}_{v',0''} + \sum_{i=v'}^{v'_{\max}} ((\tilde{\nu}' - 2x_e' \tilde{\nu}') - (2x_e' \tilde{\nu}')i) \\ &= \tilde{\nu}_{v',0''} + \int_{v'-1/2}^{v'_{\max}+1/2} ((\tilde{\nu}' - 2x_e' \tilde{\nu}') - (2x_e' \tilde{\nu}')w) dw. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Megjegyzés: Gyakori hiba, hogy a (4.8) egyenletben a határozott integrál értékét egyenlőnek tekintik azon háromszög területével, amelyet az origó, valamint az illesztett egyenes és a koordinátatengelyek metszéspontjai határoznak meg. A 4.2 ábra alapján könnyű belátni, hogy ez nincs így!

A (4.8) egyenlet matematikailag csak akkor igaz, ha az illesztett egyenes és a v' -tengely metszéspontja legalább 0,5-del nagyobb a $v'_{\max}$ értékénél. Egyéb esetekben az integrál csak közelítő érvényű.

A további értékeléshez már irodalmi adatokra is szükségünk van. Az egyik a jódatom gerjesztési energiája, $E(I^*)=7598 \text{ cm}^{-1}$. A disszociációs energiákat a következő összefüggés alapján számíthatjuk ki (ld. a 4.1 ábrát):

$$E^* = D_0'' + E(I^*) = \tilde{\nu}_e - G(0'') + D_e' . \quad (4.9)$$

Amennyiben nem végeztünk regresszióanalízist, akkor $\tilde{\nu}_e$ irodalmi értékét használjuk fel (15598 cm^{-1}), vagy a (4.4) egyenlet alapján számítjuk ki az elnyelési maximumok hullámszámából, a kísérletileg meghatározott $\tilde{\nu}'$, $x_e \tilde{\nu}'$ értékek és az irodalmi $\tilde{\nu}''$, $x_e \tilde{\nu}''$ adatok ($214,6 \text{ cm}^{-1}$, ill. $0,67 \text{ cm}^{-1}$) felhasználásával. Ezután már kiszámítható a potenciálgörbe minimumok mélysége alap- és gerjesztett elektronállapotban (D_e'' és D_e'), a disszociációs energiákhoz hozzáadva a megfelelő zéruspont-energiákat ($G(0'')$ és $G(0')$):

$$D_e = D_0 + \tilde{\nu}/2 - x_e \tilde{\nu}/4 . \quad (4.10)$$

A (4.10) képlet mind az alap, mind a gerjesztett elektronállapotra igaz, ezért ezeket nem jöltük.

4.1.2 Az erőállandók számítása

Alacsony rezgési szinteken a harmonikus oszcillátor közelítésből adódó összefüggés is jól leírja a molekulák rezgő mozgását. Ezért a k'' és k' erőállandókat a

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu \tilde{\nu}^2 \quad (4.11)$$

egyenlet alapján számolhatjuk. Az erőállandót SI mértékegységben kapjuk meg, ha a sajátrezgés hullámszámát cm^{-1} egységben, a fénysebességet cm/s és a μ redukált tömeget pedig kg egységben (nem pedig atomi tömegegységben!) helyettesítjük be.

4.1.3 A potenciálfüggvény számítása

Tapasztalat szerint a rezgő kétatomos molekula potenciális energiája és kötéshossza közötti összefüggés *alakját* jól írja le a Morse-féle potenciálfüggvény:

$$\Delta V(R) = V(R) - Y = D_e (1 - e^{-a(R-R_e)})^2 . \quad (4.12)$$

Ebben az egyenletben $Y=0$ az alap elektronállapot esetén és $Y=\tilde{\nu}_e$ a gerjesztett elektronállapot esetén. Az a állandó — amely a "potenciálfal" meredekségét határozza meg — többféleképpen számolható. Pl.:

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2hcD_e}} \omega 10^{-13} = \tilde{\nu} \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{hD_e}} 10^{-11} = \sqrt{\frac{k}{2hcD_e}} 10^{-13} . \quad (4.13)$$

Ezek az egyenletek akkor érvényesek, ha $\tilde{\nu}$ -t és D_e -t cm^{-1} -ben, az összes többi SI egységben adjuk meg és a -t pm^{-1} -ben szeretnénk megkapni. Az ω a körfrekvenciát jelöli, defináló egyenlete $\omega=2\pi\nu=2\pi\tilde{\nu}c$, mértékegysége s^{-1} .

A V'' elektronállapotban ismerjük R_e'' irodalmi értékét, ami $266,6 \text{ pm}$. D_e'' értékét is meghatározzuk a gyakorlat során, így egyszerűen kiszámíthatjuk a Morse-féle potenciálfüggvényt. A V' elektronállapotban nem ismerjük az egyensúlyi magtávolság értékét, azonban a Frank-Condon elvből eredő megfontolások alapján meghatározhatjuk azt.

Az elv kimondja, hogy az elektrongerjesztés nagyságrendekkel gyorsabb folyamat a magok mozgásánál (rezgés), ezért az elektrongerjesztés ideje alatt nem változik meg a magok távolsága. Az alap elektronállapot legvalószínűbb magtávolsága az R_e'' egyensúlyi magtávolság, ezért a legnagyobb valószínűséggel innen indul az elektronátmenet ($v''=0$). Így a molekula a gerjesztett elektronállapot olyan rezgési szintjére kerül a legnagyobb valószínűséggel, amelynek egyik szélső helyzete R_e'' -nél van. Szemléletesen is magyarázható ez a folyamat, ha megnézzük a 4.1 ábrát. Ezen az ábrán az elektrongerjesztés egy fölfelé mutató függőleges nyílal ábrázolható. Az elektrongerjesztés miatt "kitágult" elektronfelhő erőt gyakorol a magokra, ezért azok távolodni kezdenek egymástól, megindul a rezgés új amplitúdóval és erőállandóval. Viszont a rezgés során közelebb nem kerülhetnek egymáshoz, mint az elektrongerjesztés alatti távolság, mert ehhez nincs elég energiájuk (ld. a 4.1 ábrán a potenciális energia görbéjét!). Így a *kiindulási elektronállapot egyensúlyi magtávolsága a gerjesztett állapot rezgésének a minimális magtávolsága lesz*.

A legvalószínűbb átmenet sávja a legnagyobb $A(\tilde{\nu}_{v',0''})/\tilde{\nu}_{v',0''}$ értékkel rendelkező sáv, ahol A az abszorbanca. Ez nem egyezik meg feltétlenül a legintenzívebb sávval, hiszen az abszorpciós sáv intenzitása $\tilde{\nu}_{v',0''}$ -vel is arányos. Az egyes sávok intenzitását itt maximális abszorbanca értékükkel jellemezzük, feltételezve, hogy szélességük megegyezik. A legvalószínűbb átmenet sávjának hullámszámát jelöltük $\tilde{\nu}_{A=A_{\max}}$ -szal a 4.1 ábrán. Ez az átmenet tehát az R_e'' magtávolságnál következik be, amikor is a magasabb elektronállapotba került molekula potenciális energiája (ld. az ábra magyarázatát is):

$$\Delta V'(R_e'') = \tilde{\nu}_{I=I_{\max}} + G(0'') - \tilde{\nu}_e . \quad (4.14)$$

A Morse-féle potenciálfüggvényből R_e' értékét kifejezve a

$$R_e' = R_e'' + \frac{1}{a'} \ln \left(1 \pm \sqrt{\frac{\Delta V'(R_e'')}{D_e'}} \right) \quad (4.15)$$

egyenletből kiszámítható a gerjesztett állapot egyensúlyi magtávolsága (a matematikailag két lehetséges megoldás közül csak annak van fizikai értelme, ahol $R_e' > R_e''$). Ezek után már megszerkeszthető a molekula potenciálfüggvénye gerjesztett elektronállapotban is.

4.2 A gyakorlat kivitelezése

4.2.1 A mérés kivitelezése

Kapcsoljuk be a spektrofotométert és hagyjuk melegedni kb. fél óráig. Ezalatt állítsuk be a mérés paramétereit a készülék kezelési útmutatójának segítségével. A méréshez vegyük igénybe a gyakorlatvezető segítségét, és a mérési paramétereket a műszer mellett megadott értékekre állítsuk be. Szigorúan tartsuk be a műszer kezelésére vonatkozó utasításokat! A spektrumot 20000–15000 cm^{-1} tartományban kell felvenni olyan felbontásban, hogy a hullámszámokat később 1–2 cm^{-1} pontossággal tudjuk leolvasni. Ez általában azt jelenti, hogy a regisztrálópapír legkisebb beosztásának 5–25 cm^{-1} -nek kell lennie. Ha a folytonos elnyelési tartományt is szeretnénk kimérni — és van időnk —, akkor kezdhetjük a felvételt 23000 cm^{-1} -nél.

A műszer bemelegedése után végezzük el a sötétáram korrekciót és állítsuk be az alapvonalat. Egy 5 vagy 10 cm -es küvettába tegyünk néhány jódkristályt, és zárjuk le a küvettát. Melengessük a kezünkkel néhány percig, amíg a jódgőz lilás színe jól láthatóvá válik, majd tegyük a spektrofotométer küvettaházába. Kb. 10–15 percet várjunk, hogy a hőmérséklet kiegyenlítődjön. Kétsugaras készülék esetén a referencia egy üres, ugyanolyan méretű és anyagú küvetta legyen. Ezután vegyük fel a jódgőz spektrumát.

4.2.2 A mérési eredmények értékelése

1. Olvassuk le a felvett spektrumról az egyes (v', v'') átmenetek maximális abszorbanciájú hullámszámát és a hozzájuk tartozó abszorbanciákat! A hullámszámokat cm^{-1} pontossággal adjuk meg, az abszorbanciákat (vagy az azokkal arányos y-skálárészeket) három értékes jeggyel. A leolvasott hullámszámokat rendezzük sorozatokba (egy sorozat az azonos v'' értékhez rendelhető adatokból áll). Számítsuk ki a ΔG értékeket is. Az összetartozó értékeket foglaljuk táblázatba:

v''	v'	$\tilde{\nu}_{v',v''}/\text{cm}^{-1}$	A vagy skálárész	$\Delta G/\text{cm}^{-1}$

A sávok hozzárendelésekor nagy körültekintéssel járjunk el, különösen abban a tartományban, ahol a $(v', 0'')$ és a $(v', 1'')$ átmenetek sávjai szuperponálódnak. Használjuk fel az alábbi irodalmi adatokat:

v''	0	0	0	1	1	1	2	2	2
v'	27	28	29	18	19	20	13	14	15
λ/nm	541,2	539,0	536,9	571,6	568,6	565,6	595,7	592,7	588,5

- Készítsük el a jódmolekula Birge–Sponer diagramját, és határozzuk meg $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{\nu}'$, $x_e \tilde{\nu}'$, $\tilde{\nu}''$, $x_e \tilde{\nu}''$, E^* , D_0' , D_e' , D_0'' , D_e'' , μ , k' , k'' , a' , a'' és R_e' értékét! Ezek közül természetesen csak azokat kell számítani, amelyek a gyakorlat leírásában nincsenek megadva. Az E^* számítása összegzéssel vagy integrálással is elvégezhető. A jódmoláris atomtömege 126,9 g/mol.
- Kb. 15 pont alapján rajzoljuk meg a Morse-féle potenciálgörbákat alap- és gerjesztett állapotban is! A 225–500 pm tartományban számítsuk ki a $V''(R)$ értékeket, míg 245 és 500 pm között a $V'(R)$ értékeket. Vegyük figyelembe, hogy a görbék meredeksége nagyon eltér az egyensúlyi magtávolság előtt és után. Azonos grafikonon ábrázoljuk a $V''(R)$ és a $V'(R)$ értékeket!
- A valós Birge–Sponer diagram eltér az egyenestől bizonyos v' értékek felett. Magyarázzuk meg az eltérés okát! Miért nem helyes az eltérés iránya a tankönyvben (16.21/22. ábra)?
- A jegyzőkönyvhöz mellékeljük a kapott vagy mért spektrumot (vagy annak sorszámát), az értékeléssel kapott adatok táblázatát, a felsorolt, számítással kapott adatokat, valamint a Birge–Sponer diagramot és a Morse-féle potenciálgörbákat!

Megjegyzések:

- Amennyiben a hallgató a spektrumot készen kapja, feladata természetesen csak az értékelés.
- A számítások során végig ügyelni kell a mértékegységek helyes használatára, itt lehet a legkönnyebben "elcsúszni"!

Kiskérdések:

1. Ábrázolja egy kétatomos molekula potenciális energiáját a magtávolság függvényében az alap- és egy hipotetikus gerjesztett elektronállapotban! Tüntesse fel az ábrán az elektrongerjesztési energiát, továbbá a disszociációs energiát mindkét elektronállapotban!
2. Írja fel a rezgési term kifejezését!
3. Írja fel a zéruspont-energia kifejezését!
4. Írja fel valamely elektron-rezgési átmenet energiáját!
5. Írja fel a jódmolekula két szomszédos elektron-rezgési színeképsávja hullámszámának különbségét!
6. Mi a Birge-Sponer extrapoláció lényege?
7. Mi a Morse-féle potenciálfüggvény?
8. Mely kísérleti adatból és milyen képlettel tudja kiszámítani a molekula erőállandóját?
9. Mit mond ki a Franck-Condon elv?
10. Melyik (v',v'') átmenet a legvalószínűbb?
11. Hogyan azonosítja a legvalószínűbb átmenethez tartozó abszorpciós sávot a jódmolekula elektrongerjesztési-rezgési színeképében?