

# Kétatomos molekulák rezgési-forgási színeke

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 16.2–3. és 16.7. fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Alapvető ismeretek megszerzése a forgási-rezgési színekek rögzítésével és értelmezésével kapcsolatban. Izotóphatás tanulmányozása.

## 1. Bevezetés

### 1.1. Elméleti alapok

A gázállapotú molekulák közép infravörös ( $7000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) tartományban felvett nagy felbontású (kb.  $1 - 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) színekeinek értelmezéséhez a molekulák rezgési és forgási állapotainak megváltozását kell figyelembe venni, amit az

$$S(v,J) = \tilde{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) + B J(J+1) \quad (1)$$

rezgési – forgási term segítségével tehetünk meg. A kifejezésben  $v$  a rezgési,  $J$  a forgási kvantumszám, míg  $\tilde{\nu}$  a sajátrezgés hullámszáma:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2)$$

ahol  $k$  a rezgési erőállandó,  $\mu$  a redukált tömeg (kétatomos molekulára  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ) és  $c$  a fénysebesség. A  $B$  forgási állandó szoros összefüggésben van a molekula geometriájával, és kétatomos molekulák esetében

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2 c}, \quad (3)$$

ahol  $h$  a Planck-állandó és  $r$  az egyensúlyi kötéstávolság. Az  $I = \mu r^2$  kifejezés a kétatomos molekula tehetetlenségi nyomatéka.

A spektrum értelmezéséhez tudnunk kell az energiaszint-változásokra vonatkozó ún. kiválasztási szabályokat. Rezgési – forgási színekek esetében  $\Delta v = \pm 1$  a rezgési és  $\Delta J = \pm 1$  a forgási kvantumszámokra. Kivétel, ha a molekulának van tengelyirányú impulzusmomentuma, mert akkor  $\Delta J = 0$  is megengedett. Figyelembe kell venni továbbá, hogy a rezgési kvantumszám megváltozásakor az egyensúlyi magtávolság is megváltozhat, ami a forgási állandó megváltozását eredményezi.

Bármely rezgési – forgási átmenet hullámszáma megadható az 1. ábrán látható termdiagram alapján az

$$\tilde{\nu}(J_0, J_1) = \tilde{\nu}_0 - B_0 J_0(J_0 + 1) + B_1 J_1(J_1 + 1) \quad (4)$$

egyenlettel, ahol  $\tilde{\nu}_0$  a  $J_0 = J_1 = 0$  tiltott átmenetnek megfelelő hullámszámérték.

A gyakorlat során a feladat  $\tilde{\nu}_0$ ,  $B_0$  és  $B_1$  meghatározása spektroszkópiai adatokból. A (4) egyenlet segítségével ez kétváltozós lineáris regresszióval lehetséges (a  $z = ax + by + c$  egyenlet alapján) egyetlen lépésben, ha elegendő  $\{x, y, z\} = \{J_0(J_0 + 1), J_1(J_1 + 1), \tilde{\nu}(J_0, J_1)\}$  adathármaszt ismerünk. A számolás azonban több lépésre is felbontható a továbbiakban részletezett megfontolások segítségével úgy, hogy elegendő legyen egyváltozós lineáris regresszió, vagyis egyszerű egyenesillesztés használata.

A  $\Delta J = \pm 1$  kiválasztási szabálynak megfelelően a megengedett átmenetek három csoportba sorolhatók:

– Az egyik csoportban  $J_0 = J_1 + 1$ . Ezt P-ágnak nevezzük és a

$$\tilde{\nu}_P(J_0) = \tilde{\nu}_0 - B_0 J_0(J_0 + 1) + B_1 J_0(J_0 - 1) \quad (5)$$

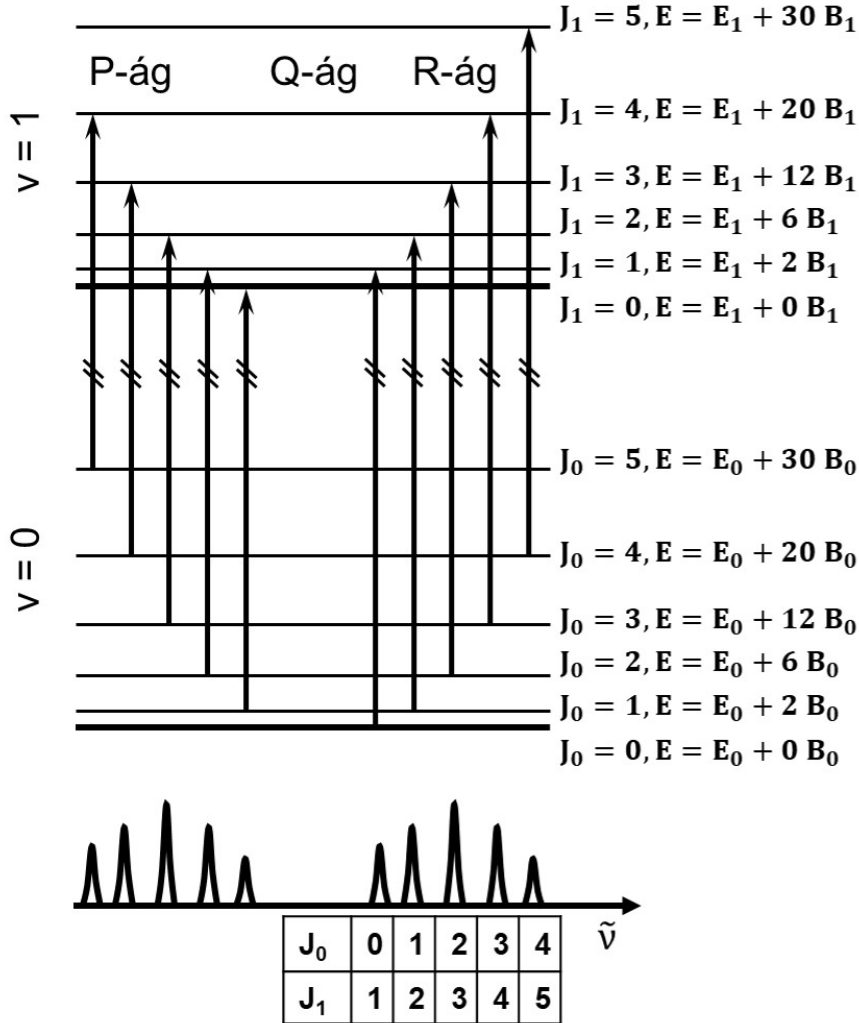
összefüggés adja meg az egyes sávok hullámszámát.

– A másik csoportban  $J_1 = J_0 + 1$ . Ezt R-ágnak nevezzük és a

$$\tilde{\nu}_R(J_1) = \tilde{\nu}_0 - B_0 J_1 (J_1 - 1) + B_1 J_1 (J_1 + 1) \quad (6)$$

összefüggés adja meg az egyes sávok hullámszámát.

– Az általában tiltott  $J_1 - J_0 = \Delta J = 0$  átmeneteket Q-ágnak nevezzük.



1. ábra. Egy kétatomos molekula rezgési – forgási átmeneteinek sematikus ábrája.

Az (5) és (6) összefüggés több lehetőséget is nyújt egyenesillesztéshez alkalmazható összefüggések levezetésére. Mivel a fenti egyenletek független változói nem azonosak a P- és R-ágban, ezért a következőkben a független változót általánosan  $J$ -vel jelöljük. A számolásoknál figyelembe kell venni, hogy ez mást jelent a P- ( $J \equiv J_0$ ), illetve az R-ágban ( $J \equiv J_1$ ).

1. a) A  $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J - 1)$  különbségeket képezve az R- és a P-ág sávjainak hullámszámai között az (5) és a (6) egyenletekből a

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J - 1) = B_1(4J - 2) \quad (7)$$

összefüggést kapjuk, azaz a hullámszámkülönbségeket a  $(4J-2)$  függvényében ábrázolva origón átmenő egyenest kapunk, amelynek meredeksége  $B_1$ .

- b) Hasonlóan eljárva, de a  $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J + 1)$  különbségeket ábrázolva  $(4J+2)$  függvényében, a

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J + 1) = B_0(4J + 2) \quad (8)$$

egyenest kapjuk, melynek iránytangenséből  $B_0$  adható meg.

Ezek ismeretében  $\tilde{\nu}_0$  már bármely sáv frekvenciájából számítható az (5) és / vagy a (6) egyenlet alapján.

2. a) Másik lehetőség, hogy a spektroszkópai adatokból a  $\tilde{\nu}_R(J) + \tilde{\nu}_P(J)$  összegeket képezzük, ami az (5) és a (6) egyenletekből kapott

$$\tilde{\nu}_R(J) + \tilde{\nu}_P(J) = 2\tilde{\nu}_0 - 2(B_0 - B_1)J^2 \quad (9)$$

kifejezés alapján  $J^2$  függvényében ábrázolva közvetlenül adja  $2\tilde{\nu}_0$ -t, mint tengelymetszetet és meredekségként a  $(B_0 - B_1)$ -et.

- b)  $B_0$  és  $B_1$  kiszámításához a (9) egyenlet mellett még a  $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J)$  különbség  $J$  függvényében történő ábrázolása is szükséges, mert ez a

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 2(B_0 + B_1)J \quad (10)$$

szerint egy origón áthaladó egyenest ad.

A (9) és (10) egyenletek alapján kapott egyenesek meredekségeiből  $B_0$  és  $B_1$  már könnyen számítható. Az így kapott adatokból a (2) és (3) egyenletek alapján számítható a kétatomos molekula rezgésének erőállandója, illetve az egyes rezgési állapotokhoz tartozó forgási állandókból az egyes rezgési állapotokhoz tartozó egyensúlyi kötéstávolság.

## 1.2. Izotóphatás

Az izotópjelzés rendkívül hasznos különböző kémia reakciók mechanizmusának vizsgálata során. Ennek háttere, hogy a különböző izotópokból felépülő, de egyébként azonos összetételű molekulák (különösen hidrogén-deutérium csere esetén, pl. HCl és DCl) forgási-rezgési színepe jelentősen eltér. Ennek oka, hogy a különböző izotópok esetén eltér a redukált tömeg, ami a (2) egyenlet alapján a sajátrezgés eltolódását okozza. A két különböző izotópot tartalmazó molekula sajátrezgéseinek hányadosa:

$$\frac{\tilde{\nu}(1)}{\tilde{\nu}(2)} = \frac{\sqrt{\frac{k(1)}{\mu(1)}}}{\sqrt{\frac{k(2)}{\mu(2)}}}, \quad (11)$$

Feltételezve, hogy a rezgési erőállandó, így a kötés erőssége megegyezik a két esetben az egyenlet a következő formára egyszerűsödik, melyben már csak a redukált tömegek szerepelnek:

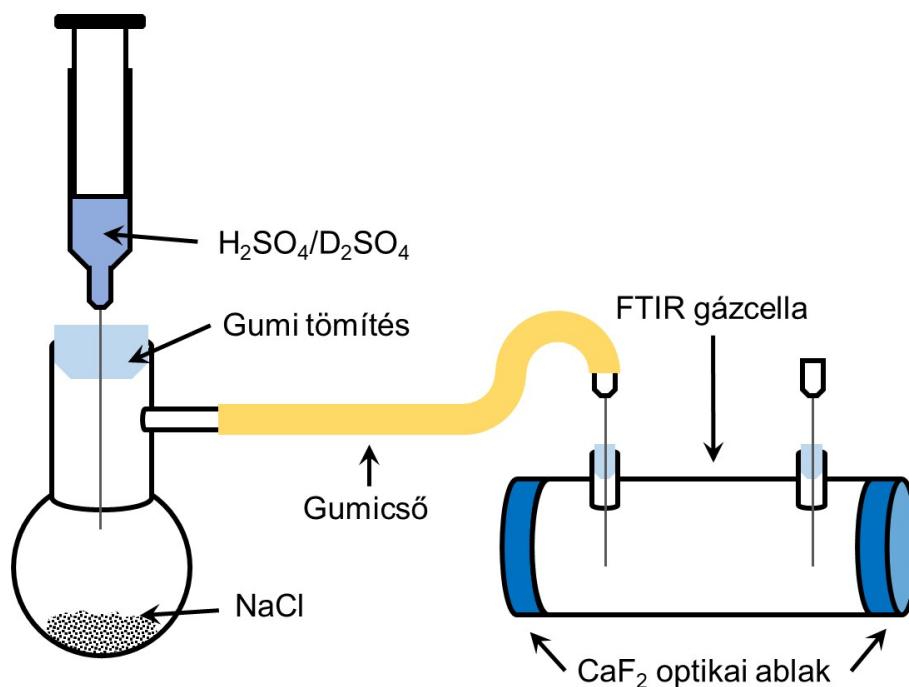
$$\frac{\tilde{\nu}(1)}{\tilde{\nu}(2)} = \sqrt{\frac{\mu(2)}{\mu(1)}}, \quad (12)$$

A (3) egyenlet alapján egy hasonló kifejezés írható fel a forgási állandókra:

$$\frac{B_0(1)}{B_0(2)} = \frac{\mu(2)}{\mu(1)}, \quad (13)$$

## 2. A gyakorlat kivitelezése

Ha a gyakorlatvezető másként nem rendelkezik, a gyakorlatot során HCl és DCl rezgési-forgási színepeit kell rögzíteni, majd ezeket elemezni. A jelenleg használt készülék működési útmutatója a mellékletben található. A mérések megkezdése előtt minden esetben kérjük az oktató segítségét.



2. ábra. A rezgési-forgási átmenetek tanulmányozására szolgáló kísérleti elrendezés.

Egy elszívőfülke alatt Állítsuk össze a 2. ábrán látható kísérleti elrendezést! Figyeljünk arra, hogy a kísérleteket megelőzően minden tiszta, és száraz legyen. Utóbbinak különösen nagy jelentősége van a deuterált kénsavval való munka esetén, ezért az eszközöket alaposan szárítsuk ki a mérések között is. A gázcellát a gyakorlat végén az elszívőfülke alatt hagyjuk, eltávolítjuk belőle a gumi tömítéseket, így abból a következő gyakorlatig kiürül a HCl/DCl gáz. A gázcellát ne mosogassuk! Fontos hangsúlyozni, hogy a hasonló gázcellákban leggyakrabban KBr optikai ablakot alkalmaznak. A kísérlet során azonban a felszabaduló gáz vízgőzt is magával visz a gázcellába. Ez a KBr ablak oldódásához, elhomályosodásához vezetne. Ennek kiküszöbölésére a gyakorlat során  $\text{CaF}_2$  ablakot alkalmazunk.

Rakjunk kb. 2 g NaCl-t a gömblombikba, majd zárjuk le a gumi tömítéssel. A gumicső és egy fecskendő-tű segítségével csatlakoztassuk a gömblombik oldalsó csövét a gázcellához. A gázcella másik csatlakozását egy gumi tömítés segítségével zárjuk le, majd szűrjük át rajta egy másik fecskendő-tűt, hogy ne alakuljon ki jelentős túlnyomás a cellában. Ezt követően egy fecskendő segítségével lassan, óvatosan csepegtessünk  $1 \text{ cm}^3$  tömény  $\text{D}_2\text{SO}_4$ -et a NaCl-ra. A tömény savakkal fokozottan óvatosan, kizárólag működő elszívőfülke alatt dolgozzunk, gumikesztyű és védőszemüveg használatával! A gázfejlődést heves pezsgés jelzi. Várjuk meg, hogy a pezsgés abbamaradjon, majd mindkét fecskendő-tűt távolítsuk el a gázcellából, vigyázva arra, hogy a tömítések a helyükön maradjanak. Ezt követően vegyük fel a gáz forgási-rezgési spektrumát a mellékletben megadott utasítások alapján, a gyakorlatvezető segítségével. Ezt követően végezzük el a kísérletet  $\text{H}_2\text{SO}_4$  használatával is.

### 3. A mérési eredmények kiértékelése

A felvett spektrumokat exportáljuk (pl. tsv formátumban), amit ezt követően tetszőleges számítógépes szoftverrel (pl. Excel, Origin, QtiPlot) tudunk kezelni. A mérési eredményeket három külön ábrán mutassuk be: az egyikben a teljes hullámhossztartományon mutassuk be a rögzített spektrumokat, és jelöljük, hogy melyik rezgés milyen anyaghoz tartozhat (vegyük figyelembe a vizsgált anyagokon kívül esetlegesen jelen lévő IR-aktív anyagokat!). A másik két ábrán csak azt a hullámhossztartományt ábrázoljuk, ahol a tanulmányozni kívánt anyag forgási–rezgési átmenetei azonosíthatók (DCl-re és HCl-re külön ábrát kell készíteni). A kisebb hullámhossztartományon bemutatott ábrákon jelöljük be a P-, Q- és R-ágakat, majd számozzuk be a P- és az R-ág csúcsait a Q-ág helyének megfelelő hézagtól indulva kisebb, illetve nagyobb hullámszámok

felé haladva. Azonosítsuk a csúcspozíciókat (manuálisan/csúcskereső rutin alkalmazásával) és készítsünk ezekből táblázatot. A táblázat elkészítésénél vegyük figyelembe, hogy a klórnak 2 stabil izotópja van ( $^{35}\text{Cl}$  és  $^{37}\text{Cl}$ ), melyek körülbelül 3:1 arányban található meg természetes mintákban. Azonosítsuk ezek megjelenését a spektrumon, és ennek megfelelően külön értékeljük a  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  és a  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  forgási-rezgési átmeneteit.

1. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása a (7) és (8), valamint a (9) és (10) egyenletek használatához.

J	$\tilde{\nu}_R(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_P(J)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (5)-ből	$\tilde{\nu}_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (6)-ből

$$\tilde{\nu}_0 = \pm \text{cm}^{-1}$$

$$B_0 = \pm \text{cm}^{-1}$$

$$B_1 = \pm \text{cm}^{-1}$$

Ábrázoljuk a (7) és a (8) egyenleteket J függvényében. A legkisebb négyzetek módszerével illesszünk egyenest a pontokra. Az egyenes paramétereiből számítsuk ki  $B_0$  és  $B_1$  értékét a (7), illetve a (8) összefüggés alapján. Ezek ismeretében számítsuk ki  $\tilde{\nu}_0$ -t minden egyes hullámszámadatból az (5), illetve a (6) összefüggések alapján. Adjuk meg az így számított értékek átlagát és szórását.

Hasonló módon ábrázoljuk a (9) és a (10) összefüggések szerinti összeget, illetve különbséget  $J^2$ , illetve J függvényében. A legkisebb négyzetek módszerével illesszünk egyenest a pontokra. Az egyenes paramétereiből számítsuk ki  $B_0$ ,  $B_1$  és  $\tilde{\nu}_0$  értékét a (9), illetve a (10) összefüggések alapján.

Az összes adat együttes értékelésével végezzünk kétváltozós lineáris regressziót a (4) egyenlet alapján ( $z = ax + by + c$ ). Ehhez  $\{x,y,z\} = \{J_0(J_0 + 1), J_1(J_1 + 1), \tilde{\nu}(J_0, J_1)\}$  adathármaszt kell képeznünk a forgási sávokból, majd ezeket együttesen értékelnünk (pl. Excel Solver, vagy más alkalmas program használatával).

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása a (4) egyenlet használatához.

$J_0(J_0 + 1)$	$J_1(J_1 + 1)$	$\tilde{\nu}(J_0, J_1)$

$$\tilde{\nu}_0 = \pm \text{cm}^{-1}$$

$$B_0 = \pm \text{cm}^{-1}$$

$$B_1 = \pm \text{cm}^{-1}$$

A kiértékelést végezzük el minden vizsgált anyagra (pl. HCl és DCl). Minden esetben vegyük figyelembe a különböző izotópokat, és amennyiben lehetőség nyílik az ezekhez tartozó sávok egyértelmű azonosítására, úgy azokat külön adatsorként értékeljük. Adjuk meg az adatokat és az eredményeket az 1. táblázatnak megfelelő formátumban.

A (2) és (3) egyenletek alapján számítsuk ki – a különböző módokon számított  $B_0$ ,  $B_1$  és  $\tilde{\nu}_0$  értékek alapján – a k erőállandó, illetve az  $r_{v=0}$  és  $r_{v=1}$  egyensúlyi atomtávolságokat, és az eredményeket foglaljuk össze a 3. táblázatnak megfelelően.

Adjuk meg a számított adatok szórását is. Vizsgáljuk meg az egyes paraméterek különböző módon számított értékeit és válasszuk ki azokat, amelyek a legpontosabbak! Indokoljuk meg választásunkat!

A különböző izotópok ( $^2\text{D}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  megfelelő kombinációi) esetében számítással támasszuk alá az egyes forgási-rezgési sávok eltolódását, valamint a meghatározott paraméterek eltérését! Hasonlítsuk össze a számított egyensúlyi kötéstávolságokat!

3. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

Módszer	$B_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$B_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{\nu}_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$r_{v=0}$ (pm)	$r_{v=1}$ (pm)	$k$ (N/m)
(7) és (8)						
(9) és (10)						
(4)						

A számításokhoz az állandók következő értékeit használjuk:  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J s,  $N_A = 6,023 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>,  $c = 2,998 \times 10^8$  m/s. Az atomtömegek kiszámítását az egyes izotópoknak megfelelő relatív izotóptömegek (egész számok) alapján végezzük.

## Ellenőrző kérdések

1. Miért különbözik ugyanannak a vegyületnek szilárd, illetve gáz / gőz állapotban felvett színeképe a  $7000 - 200 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban?
2. Írja fel a rezgési – forgási term kifejezését!
3. Mely paraméterektől és hogyan függ egy kétatomos molekula rezgési frekvenciája a klasszikus mechanikai modell alapján?
4. Milyen összefüggés van a B forgási állandó és a molekula geometriája között?
5. Mik azok a kiválasztási szabályok, amelyeket a rezgési – forgási színeképek értelmezésekor figyelembe veendők?
6. Miért nem azonos a rezgési – forgási színeképben a szomszédos sávok távolsága?
7. Mi az abszorpciós színekép keletkezésének feltétele a rezgési és mi a forgási spektroszkópia esetében?
8. Mit jelent az, hogy egy molekula gömbi, szimmetrikus, lineáris vagy aszimmetrikus pörgettyű?
9. Mi a jele annak, ha egy molekula általunk vizsgált rezgésének leírására már nem alkalmas a harmonikus oszcillátor közelítés?
10. Mi a jele a rezgési – forgási színeképben, ha a kétatomos molekula olyan atomokból épül fel, amelyeknél több izotóp van jelentős mennyiségben jelen?