

# 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 termdiógram 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.

Az átmenetek három csoportba sorolhatók:

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

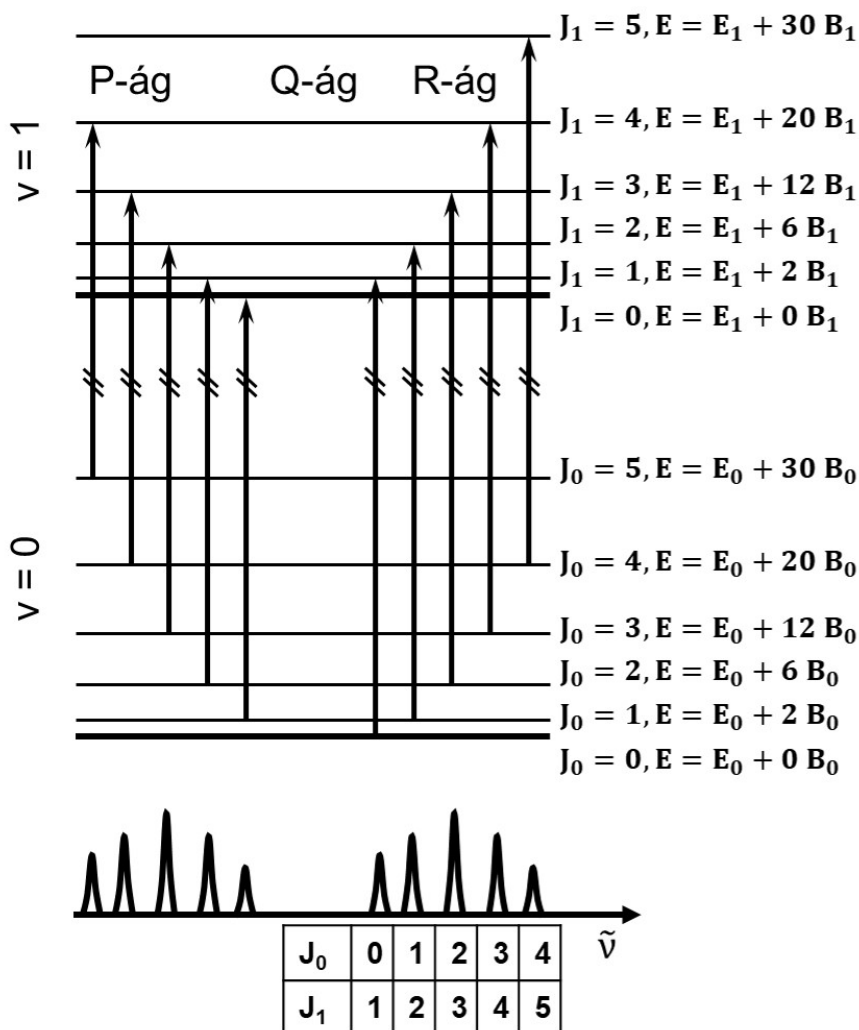
$$\tilde{\nu}_P(J_0) = \tilde{\nu}_0 - B_0 J_0(J_0 + 1) + B_1 J_0(J_0 - 1) \quad (5)$$

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.



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

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

A (4), (5) és (6) összefüggések több lehetőséget is nyújtanak egyenesillesztéshez alkalmazható összefüggések levezetésére. A gyakorlat során a cél  $\tilde{\nu}_0$ ,  $B_0$  és  $B_1$  meghatározása spektroszkópai 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.

$B_0$ ,  $B_1$  és  $\tilde{\nu}_0$  ismeretében 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 színképe 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:

$$\frac{\tilde{\nu}(1)}{\tilde{\nu}(2)} = \frac{\sqrt{\frac{k(1)}{\mu(1)}}}{\sqrt{\frac{k(2)}{\mu(2)}}}, \quad (7)$$

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:

$$\frac{\tilde{\nu}(1)}{\tilde{\nu}(2)} = \sqrt{\frac{\mu(2)}{\mu(1)}}, \quad (8)$$

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

$$\frac{B_0(1)}{B_0(2)} = \frac{\mu(2)}{\mu(1)}, \quad (9)$$

## 2. A gyakorlat kivitelezése

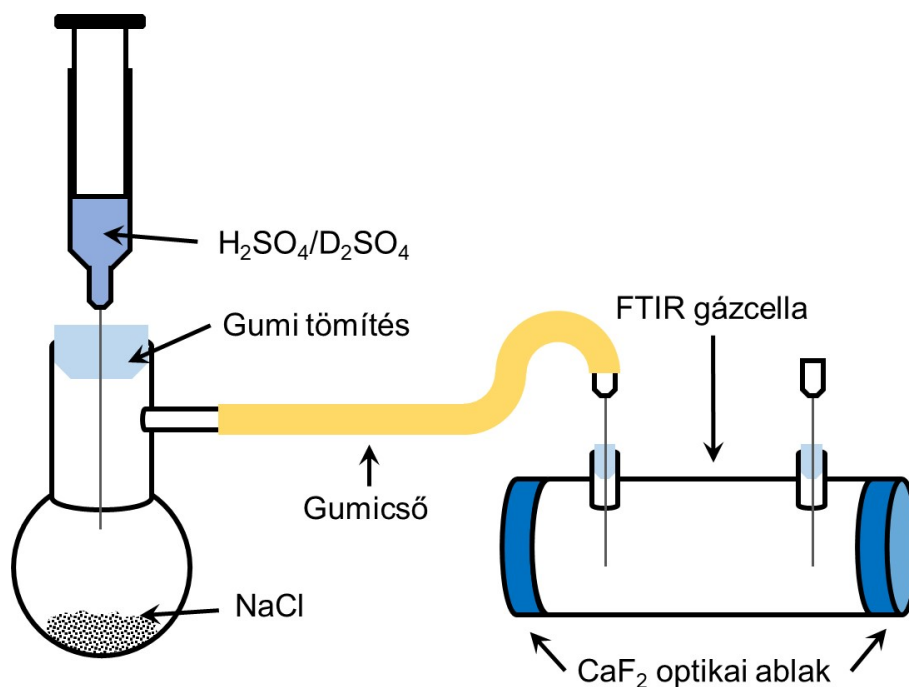
*Ha a gyakorlatvezető másként nem rendelkezik, a gyakorlat során HCl és DCl rezgési-forgási színeképeit kell rögzíteni, majd ezeket elemezni. A jelenleg használt készülék működési útmutatója a mellékletben található. A mérések megkezdése előtt minden esetben kérjük az oktató segítségét.*

Egy elszívófülke 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 elszívófülke 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 CaF<sub>2</sub> 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 szűrjünk át rajta egy másik fecskendő-tűt, hogy ne alakuljon ki jelentős túlnyomás a cellában. Ezt követően egy fecskendő segítségével lassan, óvatosan csepegtessünk 1 cm<sup>3</sup> tömény D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-et a NaCl-ra. A tömény savakkal fokozottan óvatosan, kizárólag működő elszívófülke 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 egyiken 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



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

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 találhatók 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 (4) egyenlet használatához.

| $J_0(J_0 + 1)$ | $J_1(J_1 + 1)$ | $\tilde{\nu}(J_0, J_1)$              |
|----------------|----------------|--------------------------------------|
|                |                |                                      |
|                |                | $\tilde{\nu}_0 = \pm \text{cm}^{-1}$ |
|                |                | $B_0 = \pm \text{cm}^{-1}$           |
|                |                | $B_1 = \pm \text{cm}^{-1}$           |

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).

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.

A (2) és (3) egyenletek alapján számítsuk ki – a  $k$  erőállandó, illetve az  $r_{v=0}$  és  $r_{v=1}$  egyensúlyi atomtávolságokat is. Adjuk meg a számított adatok szórását is, és foglaljuk az eredményeket egy összefoglaló táblázatba.

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!

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

## Ellenőrző kérdések

1. Miért különbözik ugyanannak a vegyületnek szilárd, illetve gáz / gőzállapotban 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 abszorpció 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?