

B. Függelék: Molekulaspektroszkópia

Kürti Jenő

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Molekulatermek jelölése	2
3. Molekulatermek osztályozása	3
3.1. Elektrontermek	3
3.2. Rezgési termek	4
3.3. Forgási termek	5
3.4. Kéttomos és lineáris molekulák rotációs termjei	5
4. Elektromágneses átmenetek	6
4.1. A rezgési-abszorpció klasszikus értelmezése	6
4.2. A Rayleigh- és a Raman-szórás klasszikus értelmezése	6
4.3. A Raman-szórás kvantummechanikai modellje	8
4.4. Rezgési átmenetek	8
5. Kéttomos molekulák rezgési-forgási átmenetei	9
5.1. Termrendszer	9
5.2. Infravörös elnyelési színekép	10
5.3. Raman-átmenetek	11
5.4. A színeképvonalak relatív intenzitása	11
5.5. Elektronátmenetek. A Franck–Condon elv	12
5.6. Disszociáció, predisszociáció	14
6. Ajánlott irodalom	14

1. Bevezetés

Ebben a függelékben röviden összefoglaljuk a molekulák stacionárius állapotai (molekulatermek) és a közöttük elektromágneses sugárzás hatására végbemenő átmenetek néhány jellemzőjét. Alapvetően kétatomos molekulákra koncentrálnak. Többatomos molekulák termjeivel és a közöttük lévő átmenetekkel kapcsolatban a csoportelméleti (ábrázoláselméleti) tanulmányokra, illetve az irodalomjegyzékben megadott művekre utalunk.

2. Molekulatermek jelölése

Molekulatermek jellemzése az alábbi jelölésekkel lehetséges:

- J : forgási (impulzusmomentum) kvantumszám
- v : rezgési (vibrációs) kvantumszám
- B, B_e, B_0 : forgási (rotációs) állandó
- $T_e(T_e'', T_e')$: elektronterm (alap-, ill. gerjesztett állapotban)
- $E_e(E_e'', E_e')$: az elektronterm energiája (alap-, ill. gerjesztett állapotban)
- $T_v, T(v)$: rezgési (vibrációs) term
- $E_v, E(v)$: a rezgési (vibrációs) term energiája
- $T_r, T(J), T(J, K)$: forgási (rotációs) term
- $E_r, E(J), E(J, K)$: a forgási (rotációs) term energiája

Külön érdemes megemlíteni az azonos atommagú (homonukleáris) kétatomos molekulákat, melyek szimmetriacsoportja $D_{\infty h}$. Ilyenkor görög betűvel adjuk meg a pályaimpulzusmomentumnak a szimmetriatengelyre vett vetületét: $\Lambda(\lambda) = \Sigma(\sigma), \Pi(\pi), \Delta(\delta)$, stb. (Szokás szerint kis betűvel az egyes molekulapályákat, nagy betűvel a teljes molekulát jellemezzük.) Inverziócentrummal rendelkező molekuláknál az állapotnak az inverzióval szembeni párosságát vagy páratlanságát a g (gerade) vagy u (ungerade) jobb oldali alsó index jelöli. Jobb felső + vagy – index jelöli, hogy a molekula szimmetriatengelyére illeszkedő valamely tükörsíkra vonatkozóan az állapot szimmetrikus vagy antiszimmetrikus. A bal felső index – az atomi jelöléshez hasonlóan – itt is az eredő spinnek megfelelő multiplicitást adja meg. Ezzel a jelöléssel pl. az O_2 molekula alapállapota: ${}^3\Sigma_g^-$ (kiejtése: triplétt-sigma-gé-mínusz), míg a H_2 vagy az N_2 molekula alapállapota: ${}^1\Sigma_g^+$.

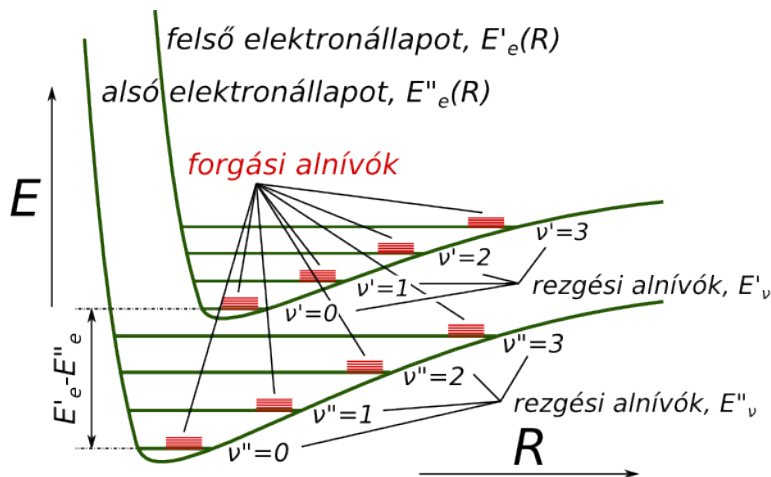
Spektroszkópiai átmeneteknél a felső, nagyobb energiájú állapotot ' , az alsó, alacsonyabb energiájú állapotot '' jelöli. Tehát a Planck-féle feltétel: $\tilde{\nu} = T' - T'' = (E' - E'')/hc$, ahol $\tilde{\nu}$ a spektroszkópiában használatos hullámszám (dimenziója $1/m$ vagy $1/cm$).

3. Molekulatermek osztályozása

A molekulát alkotó atommagok és elektronok egymás Coulomb-terében való mozgásának leírása – még nemrelativisztikus esetben is – egzaktul megoldhatatlan kvantummechanikai többtest-probléma. Ennek a mozgásnak viszonylag leegyszerűsített tanulmányozását az teszi lehetővé, hogy a magok M jellemző tömege több nagyságrenddel nagyobb az elektron m tömegénél ($m/M \approx 10^{-4} - 10^{-5}$). A molekulán belül emiatt a magok és az elektronok sebességeinek aránya elhanyagolhatóan kicsi. Az elektronok energiaállapotainak vizsgálatakor a magok helyzetét jó közelítéssel időben állandónak tekinthetjük. Másrészt, a magok mozgásának leírásakor az elektronok által keltett Coulomb-teret idő szerint átlagolhatjuk. Ezt a közelítést – amely bizonyos, általában teljesülő feltételek esetén kielégítő eredményt ad – szokás Born–Oppenheimer-közelítésnek nevezni.

3.1. Elektrontermek

Az atomi termék energiáit (lásd a A. függelék) számokkal jellemezhetjük. A molekulák elektrontermjei a magok közötti távolságok – mint paraméterek – függvényei. Ilyen potenciális energia görbéket mutat az 1. ábra. A termék energiája már tartalmazza a magok között ható elektrosztatikus taszítás járulékát is. Kötött állapotban E_e -nek az egyensúlyi magtávolság helyén minimuma van. Az elektrontermek jellemző energiája 1–10 eV.



1. ábra. Kéttomos molekulák elektron-, rezgési- és forgási-energiaállapotai

3.2. Rezgési termek

A magok egymáshoz képesti mozgását adott elektronállapot mellett úgy tekinthetjük, mint az elektronterm energiája által szolgáltatott külső potenciáltérben végzett egyensúlyi helyzet körüli rezgést. Az egyensúlyi helyzet kis környezetében a potenciál a kitérés másodfokú függvénye, ezáltal a rezgés első közelítésben harmonikus lesz. Ennek megfelelően a rezgési termek energiája:

$$E(v) = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

ahol

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

a rezgésszám, és μ a redukált tömeg. Kéttomos molekulák esetén μ értéke $M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$, k pedig a kötés erősségére jellemző erőállandó. Többatomos molekuláknál az egyensúlyi helyzet körüli mozgás kis kitérések esetén a magok koordinátáinak lineáris kombinációjaként felírható normálkoordináták szerinti, egymástól független harmonikus rezgőmozgások, az ún. normálrezgések szuperpozíciójának tekinthető. Egy ilyen normálrezgést rezgési módusnak nevezünk. Ha az i -edik rezgési módus normálkoordinátája $\xi_i(t)$, annak időfüggését klasszikusan a

$$\xi_i(t) = \xi_0 \cdot \cos(2\pi\nu_i t) \quad (2)$$

egyenlet írja le. A molekula teljes rezgési energiája, E_v az egyes módusok energiájának összegeként írható fel:

$$E(v_1 v_2 \dots) = \sum_i h\nu_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (3)$$

A rezgési módusok száma általánosan a szabadsági fokok számával egyenlő. Ha N a magok számát jelzi, akkor a módusok száma $3N - 6$, kivéve a lineáris molekulákat, ahol ez az érték $3N - 5$. A normál módusok frekvenciái nem feltétlenül különbözőek; szimmetria esetén a termek egy része kétszeresen, vagy akár többszörösen elfajulhat. Ilyenkor ezeknek a módusoknak a frekvenciája egybeeshet.

A fenti modell természetesen csak közelítés, ennek érvényessége gyakran elromlik és további feltételezéseket kell tennünk.

a) Az egyensúlyi helyzet körül a potenciál csak kis rezgések esetén tekinthető harmonikusnak; kéttomos molekulákra például jobban közelíthető az ún. Morse-potenciállal:

$$V(\rho) = D_e \cdot (1 - e^{\alpha\rho})^2$$

ahol $\rho = (r - r_0)/r_0$ az egyensúlyi helyzettől számított relatív kitérés, α és D_e konstansok.

A Morse-potenciál számot ad a véges kötési energiáról is. A $V(\infty) = D_e$ aszimptotikus energiaszint nem más, mint a disszociációnak a potenciálvölgy aljától mért energiája. A D_0 disszociációs energia, amely az alapállapot energiaszintjétől mérődik, ennél egy kicsivel (ti. a zérusponti energiával) kevesebb. A Morse-potenciál – az elvárással ellentétben – véges értéket vesz föl $r = 0$ -ra, de szerencsére ez az érték igen magas, így számot ad a kis magtávolság melletti erős Coulomb-taszításról is.

A Schrödinger-egyenlet analitikusan megoldható a Morse-potenciál esetére. Az energianívók közötti különbség nem állandó, hanem a gerjesztési kvantumszám növekedésével lineárisan csökken.

b) További bonyodalmat okoz, hogy az anharmonicitás miatt a különböző módusok nem lesznek szigorúan függetlenek. Ez az ún. kombinációs frekvenciák megjelenéséhez vezet.

A rezgési termék energiája a 0,05–0,5 eV-os tartományba esik.

3.3. Forgási termék

Az egyensúlyi helyzetükben lévő magok merev testként gázállapotban forgást végezhetnek. Ha a molekula fő tehetetlenségi nyomatékait rendre Θ_A , Θ_B , Θ_C , jelöli, és a J impulzusmomentumnak e tengelyek irányába eső komponensei J_A , J_B , J_C , akkor a klasszikus forgás energiáját az

$$E_r = \frac{J_A^2}{2\Theta_A} + \frac{J_B^2}{2\Theta_B} + \frac{J_C^2}{2\Theta_C} \quad (4)$$

kifejezés adja meg. Az impulzusmomentum négyzete,

$$|J|^2 = J_A^2 + J_B^2 + J_C^2 \quad (5)$$

a kvantummechanika szerint csak a $\hbar^2 J(J+1)$ értékeket veheti fel, ahol $J = 0, 1, 2, \dots$. Mivel a forgás energiájának nagyságrendje lényegesen kisebb a rezgésénél, első rendben tekinthetjük a két mozgást függetlennek (merev rotátor). A rezgés és forgás kölcsönhatásából származó, a spektrumvonalak értelmezése során bevezetett magasabbrendű korrekciókat (centrifugális-, Coriolis-) itt nem tárgyaljuk, helyette az Irodalomjegyzékre utalunk.

3.4. Kéttomos és lineáris molekulák rotációs termjei

A továbbiakban – a bevezetőben említettek alapján – energiák helyett termekkel fogunk számolni. Ha $\Theta_A = 0$, $\Theta_B = \Theta_C$, a forgási termekre a

$$T(J) = BJ(J+1)$$

kifejezés adódik, ahol

$$B = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta_B}. \quad (6)$$

Szimmetrikus pörgettyű alakú molekula esetén, ahol $\Theta_A \neq 0$, de $\Theta_B = \Theta_C$, az impulzusmomentumnak az A szimmetriatengelyre vett vetülete is kvantált:

$$J_A = \hbar K \quad K = 0, 1, \dots, J. \quad (7)$$

A forgási termek J és K függvényében a következők lesznek:

$$T(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (8)$$

ahol

$$A = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta_A}. \quad (9)$$

A forgási termek energiája a rezgési energiáknál kb. két nagyságrenddel kisebb; jellemző értékei $10^{-3} - 10^{-4}$ eV.

4. Elektromágneses átmenetek

A molekula teljes energiája az eddigiek alapján az $E = E_{el} + E_v + E_r$ alakba írható, ahol $E_{el} \gg E_v \gg E_r$. Az elektrontermek rezgési termekre, azok pedig forgási termekre hasadnak fel (1. ábra). Elektromágneses sugárzás vagy ütközések hatására a termek között átmenetek jöhetnek létre. A továbbiakban az elektromágneses dipólusugárzás hatására létrejövő átmeneteket vizsgáljuk.

4.1. A rezgési-abszorpció klasszikus értelmezése

Ha a molekula egyik normálkoordinátájával a \vec{p} dipólusmomentum is változik, azaz ha $d\vec{p}/d\xi_i \neq 0$, akkor egy, az időben ν frekvenciával változó elektromágneses mező rezonanciát tud előidézni, ha valamelyik rezgési módusra teljesül a rezonanciafeltétel: $\nu = \nu_i$.

4.2. A Rayleigh- és a Raman-szórás klasszikus értelmezése

Ha a molekulának nincs is saját dipólmomentuma, elektromos tér hatására a

$$p_{ind} = \alpha E \quad (10)$$

indukált dipólmomentum jön létre. Tegyük fel, hogy az α polarizálhatóság lineárisan függ a ξ_i normálkoordinátától – azaz eltekintünk a nemlineáris effektusoktól:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_i(t) + \dots = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_0 \cos(2\pi\nu_i t) + \dots, \quad (11)$$

akkor egy ν_0 frekvenciájú monokromatikus fény által reprezentált, időben periodikusan változó, $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ alakú elektromos tér első rendig közelítve:

$$\begin{aligned}
 p_{ind} &= E_0 (\alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \alpha_1 \xi_0 \cos(2\pi\nu_i t) \cos(2\pi\nu_0 t)) = \\
 &= E_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_0 \alpha_1 \xi_0 (\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_i)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_i)t))
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

dipólmomentumot indukál. Ez az időben változó dipólmomentum a maga részéről elektromágneses sugárzást hoz létre. Az ily módon szórt sugárzás tehát a (12) egyenlet első tagjának megfelelően tartalmazni fog egy ν_0 frekvenciájú (Rayleigh-szórt), valamint a második, illetve a harmadik tagnak megfelelő $\nu_0 \pm \nu_i$ frekvenciájú (úgynevezett Raman-szórt) komponenst. Utóbbi esetben aszerint beszélünk Stokes- vagy anti-Stokes folyamatról, hogy a szórt fény frekvenciája nagyobb vagy kisebb a bejövő fény frekvenciájánál.

A rezgési módusok gerjesztéséhez hasonló gondolatmenetet alkalmazhatunk a forgások gerjesztésére is.

Molekula			
Rezgési módus			
A polarizálhatóság változása a normálkoordináta függvényében			
A polarizálhatóság deriváltja	$\neq 0$	0	0
Raman-aktivitás	+	-	-
A dipólmomentum változása a normálkoordináta függvényében			
A dipólmomentum deriváltja	0	$\neq 0$	$\neq 0$
Infravörös aktivitás	-	+	+

2. ábra. A CO_2 molekula rezgési módusainak infravörös- és Raman-aktivitása

A 2. ábra szemlélteti a szimmetrikus lineáris CO_2 molekula infravörös abszorpcióra, ill. Raman-szórásra alkalmas rezgési módusait.

Forgások esetében hasonlóan gondolkodhatunk, mint azt a 2. ábrán is láthatjuk, a szimmetrikus kétatomos molekulák forgását abszorpcióval nem gerjeszthetjük, csak Raman-szórás útján.

4.3. A Raman-szórás kvantummechanikai modellje

Ha a molekula elektronállapota nem változik, a Planck-féle egyenlet abszorpció esetén a

$$h\nu = \Delta E_v + \Delta E_r, \quad (13)$$

Raman-szórásnál a

$$h\nu_0 = \Delta E_v + \Delta E_r + h\nu', \quad (14)$$

alakot ölti. Termikus egyensúlyban a Stokes-folyamat ($\nu' < \nu_0$) valószínűsége nagyobb, mint az anti-Stokes-folyamaté ($\nu' > \nu_0$), a Boltzmann-faktornak megfelelően.

Az abszorpció illetve Raman-szórás folyamatai során teljesül a perdületmegmaradás. Mivel a foton impulzusmomentuma dipólsugárzás esetén \hbar egységekben 1, J'' és J' különbsége nem lehet nagyobb 1-nél (abszorpció) illetve 2-nél (Raman-szórás). Ha a molekula forgástengelye és dipólmomentuma párhuzamos, akkor az abszorpció, ill. a Raman-szórás folyamatára a következő kiválasztási szabályokat kapjuk:

$$1 = |\Delta J| \quad \Rightarrow \quad \Delta J = \pm 1 \quad (15a)$$

$$1 = |\Delta J \pm 1| \quad \Rightarrow \quad \Delta J = 0, \pm 2 \quad (15b)$$

ΔJ itt a molekula teljes impulzusmomentuma egy vetületének megváltozását jelenti (\hbar egységekben), a forgási kvantumszámét csak akkor, ha minden egyéb – elektronmozgásból, rezgésből (kérdés: hogyan?) szimmetrikus pörgettyűnél k -ből származó – impulzusmomentum-járulék állandó marad. Ez a feltétel maradéktalanul teljesül pl. a kétatomos molekulák rezgési-forgási átmeneteire.

4.4. Rezgési átmenetek

Ha $\Delta E_{el} = 0$, azaz a molekula elektronállapota nem változik, a rezgési kvantumszám megváltozása abszorpció illetve Raman-szórás esetén:

$$\Delta v = 1 \quad (16a)$$

$$\Delta v = \pm 1. \quad (16b)$$

A rezgések anharmonicitása miatt azonban a kiválasztási szabály nem szigorú. Létrejöhetnek (bár kisebb valószínűséggel) $\Delta v = 2$ átmenetek is (felharmonikus sávok), többatomos molekuláknál pedig egyszerre több rezgési kvantumszám is megváltozhat, másszóval ún. kombinációs sávok jöhetnek létre: pl. $\Delta v_1 = 3, \Delta v_2 = -1$ stb.

„Sávokról” azért szokás beszélni, mert egyfajta rezgési átmenethez több különböző forgási átmenet is járulhat, ezek kis felbontású spektrométerrel mérve egybeolvadnak, széles sávokat képezhetnek.

5. Kéttomos molekulák rezgési-forgási átmenetei

5.1. Termrendszer

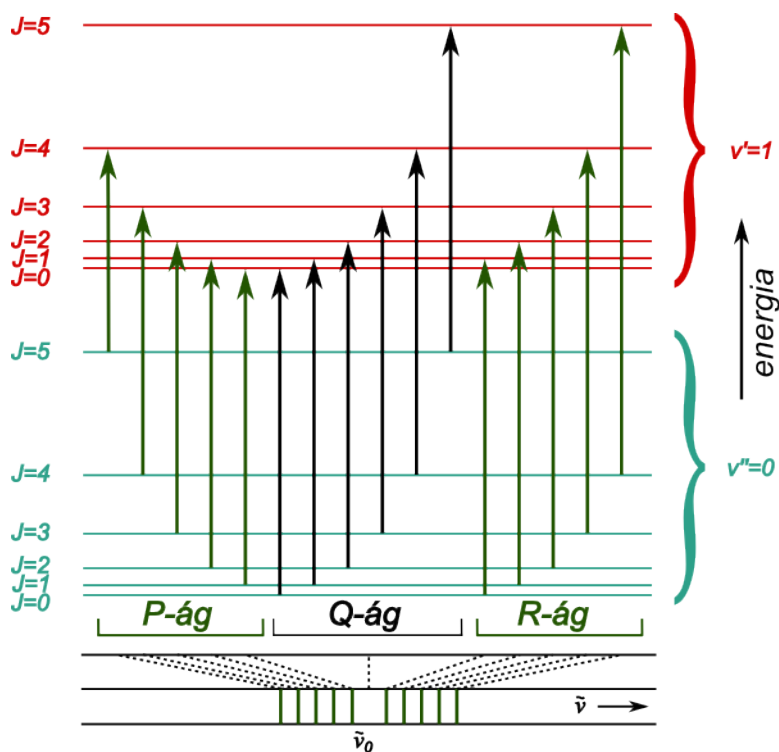
Vizsgáljuk meg a kéttomos molekulák rezgési-forgási termjeit kicsit részletesebben a v rezgési és J forgási kvantumszám függvényében (3. ábra):

$$T(v, J) = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J + 1)! \quad (17)$$

Itt B_v a v rezgési kvantumszámtól függő rotációs állandó:

$$B_v = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\Theta} = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu \langle r^2 \rangle_v}, \quad (18)$$

ahol μ a redukált tömeg, $\langle r^2 \rangle_v = \langle r_e^2 \rangle_v + \langle (r - r_e)^2 \rangle_v$ pedig a két mag távolságának négyzetes átlaga a v -ik rezgési állapotban.



3. ábra. Kéttomos molekulák rezgési-forgási termjei és infravörös elnyelési színeke

Ha r_e az egyensúlyi magtávolság,

$$\langle (r - r_e)^2 \rangle_v \propto (v + 1/2). \quad (19)$$

Ugyanis $\langle (r - r_e)^2 \rangle_v$ a harmonikus oszcillátor energiájának várható értéke, ami – az ekvipartíció tétele szerint – a felét teszi ki a teljes energiának. Ez utóbbi pedig $v + 1/2$ -del arányos. Innen adódik, hogy a B_v forgási állandót $(v + 1/2)$ hatványai szerint sorbafejthetjük. A számítást első rendig elvégezve:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (20)$$

ahol

$$B_e = \frac{1}{hc} \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (21)$$

az egyensúlyi magtávolsághoz tartozó forgási állandó, α pedig kísérletileg, vagy adott modelltől meghatározandó érték.

5.2. Infravörös elnyelési színekép

Mivel a rezgési energia kb. egy nagyságrenddel nagyobb a szobahőmérsékletű gáz átlagos termikus energiájánál, a molekulák túlnyomó része a $v = 0$ rezgési állapotban van. Az elnyelés során tehát leggyakoribbak a $v = 0 \rightarrow 1$ átmenetek. Ha a forgási kvantumszám az átmenet előtt J_0 , utána J_1 , akkor az elnyelt fény hullámszáma (17) alapján:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}(v = 0 \rightarrow 1; J = J_0 \rightarrow J_1) &= [T(1, J_1) - T(0, J_0)] = \\ &= \tilde{\nu}_0 + B_1 J_1(J_1 + 1) - B_0 J_0(J_0 + 1). \end{aligned} \quad (22)$$

Dipólsugárzás esetén $\Delta J = J_1 - J_0 = \pm 1$. Eszerint belátható, hogy a spektrum két részből fog állni:

$\Delta J = -1$ esetén (P-ág):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_P(J_0) &= \tilde{\nu}_0 + B_1 J_0(J_0 - 1) - B_0 J_0(J_0 + 1) = \\ &= \tilde{\nu}_0 - (B_0 + B_1)J_0 - (B_0 - B_1)J_0^2. \end{aligned} \quad (23)$$

$\Delta J = +1$ esetén (R-ág):

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R(J_0) &= \tilde{\nu}_0 + B_1(J_0 + 1)(J_0 + 2) - B_0 J_0(J_0 + 1) = \\ &= \tilde{\nu}_0 - (B_0 + B_1)(J_0 + 1) - (B_0 - B_1)(J_0 + 1)^2. \end{aligned} \quad (24)$$

Mindkét ág vonalainak J -függését általánosan kifejezhetjük, ha a P-ágban a $J_0 = -x$, az R-ágban pedig a $J_0 + 1 = x$ helyettesítést tesszük:

$$\tilde{\nu}(x) = \tilde{\nu}_0 + (B_0 + B_1)x - (B_0 - B_1)x^2. \quad (25)$$

Belátható, hogy az $x = 0$ eset kizárt, mivel $J_0 \geq 0$. Mint azt a 3. ábra mutatja, a közel azonos távolságra elhelyezkedő elnyelési vonalak sorát az $x = 0$ helyen hiányzó –

szaggatott vonallal jelölt – a $\Delta J = 0$ *tiltott átmenet*nek megfelelő elnyelési vonal (nullrés) teszi jellegzetessé. Történeti érdekesség, hogy a Bohr-modell alapján ez a nullrés nem létezne.

A (25) kifejezéssel megadott elnyelési sáv (Fortrat-parabola) a rövid hullámhosszú oldalon – az R-ágban – egy minimális hullámhosszú vonallal, az ún. sávfejjel rendelkezik, ezután az R-ágban a hullámhosszak ismét növekedni kezdenek: történetileg a Fortrat-parabolát először elektron-átmenetnél, a látható tartományba eső optikai spektrumban figyelték meg. A sávfej a rövid hullámhosszú oldalon a sáv éles végét jelentette.

A sávfejeket emissziós elektron-spektrumokban lehet megfigyelni nagy felbontás esetén.

5.3. Raman-átmenetek

A rezgési átmenetekénél nagyobb energiájú fotonok rugalmatlanul szóródhatnak molekulákon, megváltoztatva annak rezgési-forgási állapotát; a szóródás folyamán energiacsere jön létre a molekula és az elektromágneses tér között (Raman-szórás). Az infravörös elnyeléssel való összehasonlítás céljából most nem foglalkozunk tisztán forgási átmenetekkel, amikor $\Delta v = 0$. (Az ennek megfelelő elnyelési spektrum a távoli infravörös, illetve a mikrohullámú tartományba esne.)

Raman-szórás esetén $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 2$. A spektrum Δv előjele alapján két fő ágból fog állni (Stokes-, ill. anti-Stokes-ág). Mindkét ág ΔJ szerint – az infravörös spektrumok forgási finomszerkezeténél alkalmazott osztályozás logikáját követve – egyenként 3 részre bontható: $\Delta J = \pm 2$ esetén O-, illetve S-ágról, $\Delta J = 0$ esetén Q-ágról beszélünk. (A Q-ágot feltüntettük a 3. ábrán.) Az átmenetek energiáit az infravörös elnyelés esetéhez hasonlóan számíthatjuk. (Kérdés: Hogyan kaphatjuk meg a nitrogén molekula B_e egyensúlyi forgási állandóját a Raman-színkép O—S ágai alapján?)

5.4. A színképvonalak relatív intenzitása

Az abszorpció intenzitása az adott átmenet valószínűségével, a kiinduló állapot betöltöttségével és a végállapot elfajultságával (degeneráltságával) arányos. A kiinduló állapot betöltöttsége hőmérsékletfüggő; a Boltzmann-statisztika szerint:

$$n_J \propto (2J + 1) \cdot e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}}. \quad (26)$$

A forgási végállapot elfajultsága $(2J_1 + 1)$. Az átmeneti valószínűséget a kvantumelmélet segítségével lehet kiszámolni.

A $J_0 \rightarrow J_1$ átmenetre közelítőleg az

$$I_{J_0 \rightarrow J_1} \propto (J_0 + J_1 + 1) \cdot e^{-\frac{hcBJ_0(J_0+1)}{kT}} \quad (27)$$

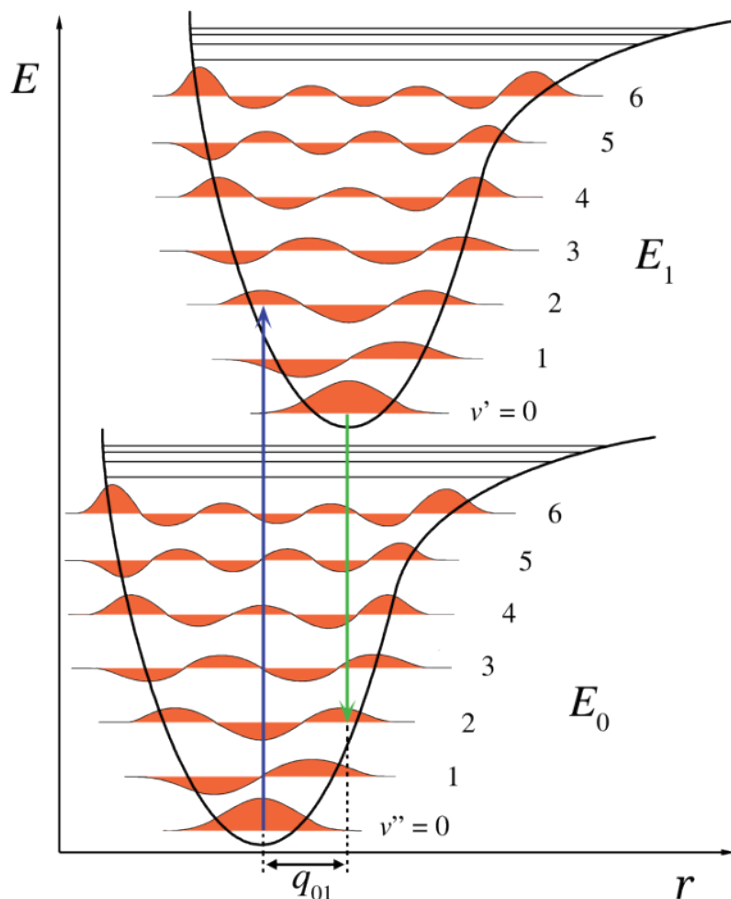
eloszlást kapjuk. Előfordulhat, hogy a spektrométer felbontása nem elegendő a sáv forgási szerkezetének kimutatására. Ekkor a maximális intenzitású vonalak távolságából,

$$\tilde{\nu}_R(max) - \tilde{\nu}_P(max) = \sqrt{\frac{8kTB}{hc}} \quad (28)$$

kaphatjuk meg a B forgási állandót.

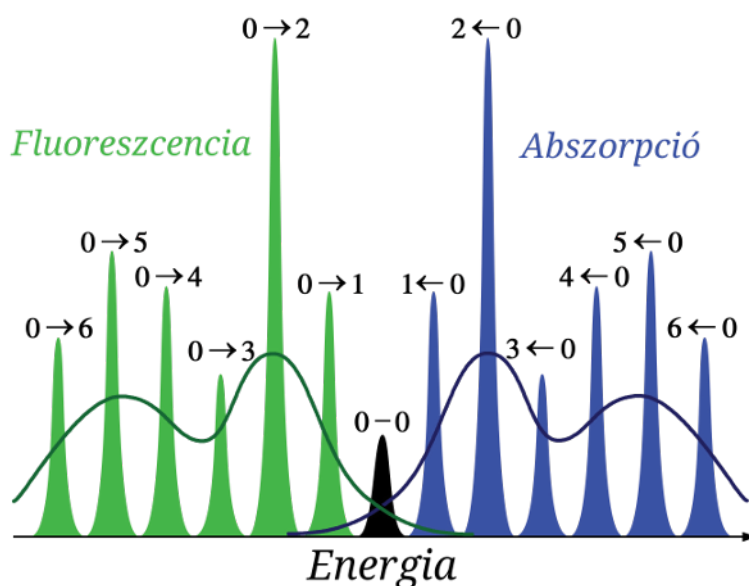
5.5. Elektronátmenetek. A Franck–Condon elv

Mivel az elektronok mozgása legalább három nagyságrenddel gyorsabb, mint a magoké, egy elektronátmenet ideje alatt a magoknak „*nincs idejük*” elmozdulni, a közöttük meglévő távolságok nem változnak.



4. ábra. A Franck–Condon elv szemléltetése

Ha az elektrontermeket a magtávolság függvényében ábrázoljuk, az átmenetek függőleges nyilakkal szemléltethetők (4. ábra). Ezek a nyilak a magok legvalószínűbb tartózkodási helyeit kötik össze. Ezek a rezgési alapállapotban ($v = 0$) az egyensúlyi magtávolság, rezgési gerjesztett állapotban ($v \neq 0$) pedig a klasszikus fordulópont környéke. Az elnyelési spektrum rezgési komponenseinek intenzitásviszonyaiból – a Franck–Condon elv segítségével – következtetni lehet az elektronterm görbék egymáshoz képesti helyzetére, vagyis, hogy mennyire változik az egyensúlyi magtávolság az elektronok alap- illetve gerjesztett állapotában (lásd 4. ábra).

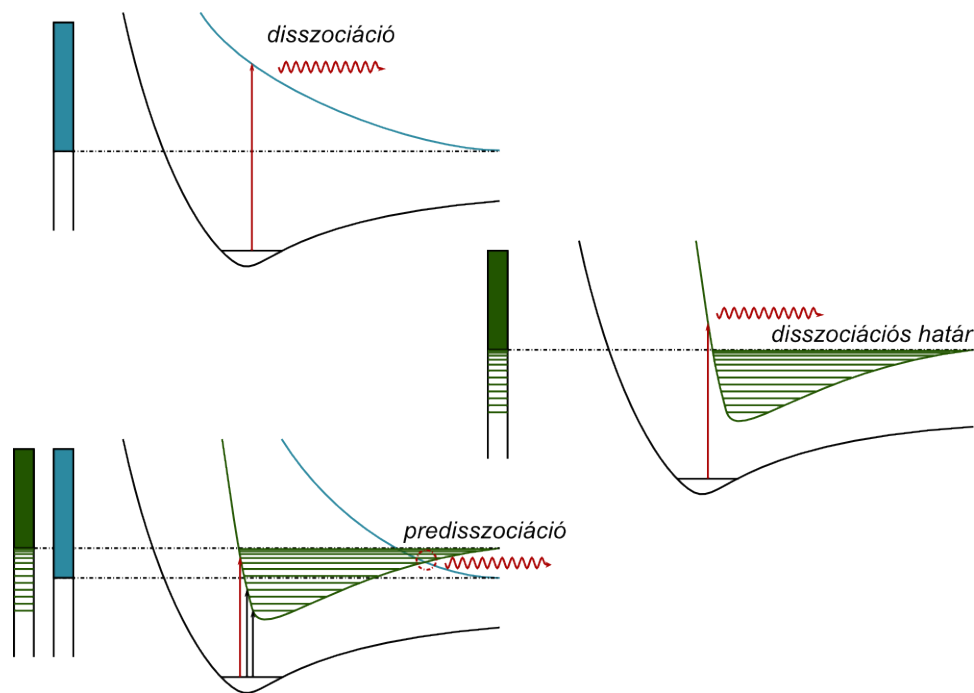


5. ábra. Egy molekula abszorpció- és fluoreszcenciaspektruma

Molekulák emissziós elektronszínképei esetében hasonló elvet használhatunk, csak az átmenetek iránya fordított. Figyelembe kell venni azt is, hogy egy gerjesztett molekula igen gyakran először sugárzásmentes átmenetekkel (más molekulákkal történő ütközések révén) lekerül a gerjesztett elektronállapot legalsó rezgési nivójára. Ezt követően már fény kibocsátásával kerül vissza az alacsonyabb energiájú elektronállapotba (alapállapotba) – ez a fluoreszcencia. A fluoreszcenciaspektrum az abszorpció spektrumhoz képest eltolódik kisebb energiák felé. Az abszorpció spektrumon a gerjesztett állapot rezgési szerkezete látható, míg a fluoreszcenciaspektrumon az alapállapoté. A két spektrum struktúrája mintegy 'tükörképe' egymásnak. Mindez jól látható az 5. ábrán.

5.6. Disszociáció, predisszociáció

Ha fényelnyelés következtében a molekula disszociál, szabad atomok keletkeznek, melyeknek mozgási energiája tetszőleges értéket vehet fel. Ezért a színek a rövidebb hullámhosszak irányában egy adott határtól kezdve folytonossá válik. A 6. ábra a disszociációs folyamatok három lehetséges módját mutatja.



6. ábra. Molekulák disszociációjának jelentkezése elektron-sávszínképekben

6. Ajánlott irodalom

Hivatkozások

- [1] G. Herzberg: Molekulaszínképek és molekulaszervezet, I-II., Akadémiai Kiadó, 1956, 1959
- [2] Kovács I., Szőke J. (szerk): Molekulaspektroszkópia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987
- [3] L.D. Landau, E.M. Lifsic: Elméleti fizika, Tankönyvkiadó, 1978

- [4] C.S. Johnson Jr., L.G. Pedersen: Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics, Addison-Wesley, 1974
- [5] P. Atkins, J. de Paula: Atkins' Physical Chemistry, 9th ed., Oxford University Press, 2009
- [6] P.W. Atkins: Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford New York, 1983
- [7] H. Haken, H.C. Wolf: Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, 2nd ed., Springer, 2004