

7. ábra. Az alnap és az almelléknapok horizonttól való távolsága megegyezik a napmagassággal.

keztethetjük, hogy azokhoz milyen jelenségek kötődhetnek. A Mars légkörében például szén-dioxid jégkristályok, a Szaturnusz legnagyobb holdja, a Titán légkörében pedig metán és etán jégkristályok képezhetik a halójelenségek kialakulásához szükséges fénytörő közeget. Valamilyen ezekhez kötődő jelenség jövőbeli sikeres megörökítése esetén sok új információt szerezhetünk az adott égitest légkörében fennálló felhőfizikai és aerodinamikai hatásokról.

## Irodalom

1. Cserti J.: A szivárvány fizikája: Az esőcseppek fényoszórásai jelenségei, I., II., III., *Fizikai Szemle* 55 (2005) 297, 349, 422.
2. Barta, A., Horváth, G., Bernáth, B., Meyer-Rochow, V. B.: Imaging polarimetry of the rainbow. *Applied Optics* 42 (2003) 399–405.
3. Geresdi I.: *Felhőfizika*. Dialóg Campus Kiadó, Budapest–Pécs, 2004, 272.
4. Farkas, A.: *Amikor megtörik a fény – Halójelenségek*. Tudományos diákköri dolgozat, ELTE TTK, Meteorológiai Tanszék, bemutatva a XXIX. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Fizika, Földtudományok, Matematika Szekciójának Meteorológia II. tagozatában, Nyugat-magyarországi Egyetem, Természettudományi és Műszaki Kar, Szombathely, 2009. április 7–9., 56.
5. Goda Z.: *Kristálykert. Élet és Tudomány* 49 (2008) 1556–1557.
6. Greenler, R.: *Rainbows, Halos, and Glories*. Cambridge University Press, New York, 1980, 195.
7. Ohtake, T., Jayaweera, K., Sakurai, K.: Observation of Ice Crystal Formation in Lower Arctic Atmosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 39/12 (1982) 2898–2904.
8. Tape, W.: Atmospheric Halos. *Antarctic Research Series 64*, American Geophysical Union, Washington D.C., 1994, 143.
9. Minnaert, M.: *The Nature of Light & Color in the Open Air*. Dover Publications, New York, 1954, 362.
10. Riikonen, M.: Subhorizon plate crystal halos, *Ice crystal halos*. [http://www.ursa.fi/blogit/ice\\_crystal\\_halos/index.php?title=subhorizon\\_plate\\_crystal\\_halos](http://www.ursa.fi/blogit/ice_crystal_halos/index.php?title=subhorizon_plate_crystal_halos)
11. Cowley, L., Schroeder, M.: HaloSim 3.6., <http://atoptics.co.uk>, 2004.
12. Cowley, L., Schroeder, M.: Forecasting Martian Halos *Sky&Telescope* 12 (1999) 60–64.
13. Können, G. P.: Symmetry in halo displays and symmetry in halo-making crystals. *Applied Optics* 42/3 (2003) 318–331.
14. Können, G. P.: A halo on Mars. *Weather* 61 (2006) 171–172.
15. Farkas A., Kereszturi, Á.: Halójelenségek kialakulása, jellemzése és megfigyelése a Földön, és a Földön kívül, II. rész. *Légkör* 54/4 (2009) 24–27.
16. Farkas A.: Possible extraterrestrial halo displays – a review, *European Planetary Science Congress 2010*, Róma, 2010. szeptember 19–25.

# A KÉMIAI KÖTÉS TANULMÁNYOZÁSA GÁZFÁZISÚ FOTOELEKTRON-SPEKTROSKÓPIÁVAL

Szepes László  
ELTE Kémiai Intézet

Az UV fotoelektron-spektroszkópia gyűjtőnév alatt két mérési technikát takar. A röntgengerjesztéses fotoelektron-spektroszkópia (XPS) – törzselektronok ionizációja révén – általában szilárd minták felületéről, míg a vákuum UV fotoelektron-spektroszkópia (UPS) izolált atomok és molekulák vegyértékelektron-héjáról ad tájékoztatást. Az XPS az alkalmazott és alap kutatások, valamint az ipari laboratóriumok széles körében terjedt el és gyakorlati, nyereségben realizálható haszna nem kérdőjelezhető meg; gondoljunk csak a felületi bevonatokra, az elektronikai vékonyrétegekre, vagy a heterogén katalízisre. Az

UPS ezzel szemben szinte kizárólag csak a kémiai alap kutatásban nyer alkalmazást, elterjedése szerényebb, ugyanakkor a mérés információtartalma sok esetben a kémia legalapvetőbb kérdéseinek megértéséhez visz közelebb (például elektronszerkezet-reaktivitás összefüggés).

Maga a módszer a fotoelektronok kinetikus energia analízisén alapul, amely az ionizációs energiák (IE) igen pontos meghatározását teszi lehetővé [1].

Intézetünkben közel két évtizede üzemel egy HeI és HeII sugárforrással felszerelt fotoelektron-spektrométer (ATOMKI ESA 32), amelynek tervezésénél, a jó üzemi paraméterek mellett, az egyik legfontosabb szempont volt a változatos kémiai felhasználás biztosítása [2].

A vizsgált rendszereket tekintve tanulmányoztunk stabil molekulákat, ugyanakkor a mintakezelési és

A szerző ezzel a közleménnyel köszönti a 70 éves Varga Dezsőt (MTA ATOMKI), akinek meghatározó szerepe volt a cikkben szereplő ESA 32 fotoelektron-spektrométer tervezésében és kivitelezésében.

-beeresztési technikák fejlesztésével más anyagi rendszerek vizsgálatára is lehetőség nyílt. Ezek között kell megemlíteni a rövid élettartamú átmeneti termékeket (gyökök és tranziensek), valamint a gyenge kötésekkkel (például hidrogénkötés, elektronhiányos többcentrumú, donor-akceptor, vagy Van der Waals-kötések) összetartott képződményeket. Gyökök gázfázisú előállítására ideális prekursorok a szerves fémvegyületek, amelyekben viszonylag gyenge fém-szén kötések mellett a szerves molekularész erős szén-hidrogén és szén-szén kötése található. Ennek következtében a fém-szén kötés viszonylag kis energiaközlés – például termikus gerjesztés – hatására hasítható. Ez megvalósítható például a spektrométerhez közvetlenül kapcsolódó pirolizátorban, ahol a fűtött kvarccsőből – mint mintabeeresztőből – kilépő termékek közvetlenül az ionizációs kamrába kerülve tanulmányozhatók. Ez a módszer azonban nem eredményez egységes terméket, ugyanis a prekursorok egy része változatlanul megmaradhat, továbbá a pirolízis során legtöbbször termékelegy keletkezik. Így például az elsődlegesen felvett fotoelektron-spektrum az összes részecske spektrumának szuperpozíciója, amelyből a kívánt színképhez kivonással jutunk.

Gyengébb kötésekkel összetartott, nagy belső energiájú molekulakomplexek vákuumban igen rövid idő alatt elbomlanak. Ilyen rendszerek vizsgálatát a szuperszonikus fúvóka („supersonic jet”) alkalmazása teszi lehetővé. Ez a technika a minta nagy nyomásról (1–10 bar) kis átmérőjű (50–500  $\mu\text{m}$ ) lyukon (vagy vékony, hosszúkás résen) keresztül nagyvákuumba történő adiabatikus kiterjesztésén alapul. A kiterjesztés eredményképpen a mintatérbe kerülő molekulák – Boltzmann-eloszlásból számolható – translációs hőmérséklete 1 K, rezgési hőmérséklete 10 K, míg forgási hőmérséklete 100 K nagyságrendű. A hűtés hatékonyságát a mintához nagy arányban kevert vívógázzal (általában He, Ne vagy Ar) lehet növelni. A kis hőmérsékletnek köszönhetően – a kiterjesztés során képződő – kis kötési energiájú, másodrendű kötésekkel összetartott molekulakomplexek vizsgálata is lehetővé válik. A technika további előnye az, hogy a molekulák ionizációja így nem a szobahőmérsékleten betöltött állapotok sokaságáról, hanem egy jól meghatározott alapállapotról történik, következésképp az így felvett színeképek felbontása jobb, mint a hagyományos mintabeeresztés esetén. Ugyanakkor vákuumtechnikailag gondot jelent a nagy anyagbeáramlási sebesség, amit a fúvóka – és a spektrométer vagy csak az adatgyűjtés – impulzusüzemű használatával lehet megkerülni.

A következőkben stabil, és olyan egzotikus anyagi rendszerek vizsgálatáról számolunk be, amelyek a fentebb említett speciális mintabeeresztők használata révén állíthatók elő és tanulmányozhatók. Áttekintésünkben helyet kapnak olyan modellvegyületek is, amelyek előállítása rendkívül igényes preparatív eljárás alapján és reaktív molekulák ligandumként történő stabilizálására szolgálnak példát.

## Ligandum-fém kölcsönhatás

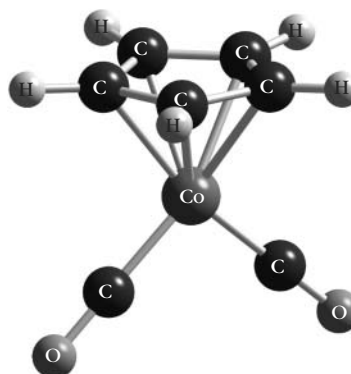
Fémorganikus katalizátorok, illetve a legfontosabb szerkezeti jellegzetességeiket mutató modellvegyületek szisztematikus fotoelektron-spektroszkópiás tanulmányozása elősegítheti a katalitikus folyamatokban lényeges szerepet játszó elektronszerkezeti tényezők megértését, valamint konkrét kötéserősségi adatok birtokában hatékonyabb katalizátorok előállítását. Csoportunk egyes átmenetifém-karbonilvegyületek UPS vizsgálatával is foglalkozott, ugyanis a katalitikusan aktív fémorganikus vegyületek nagyon gyakran tartalmaznak karbonil-ligandumot (CO). A központi fém és a karbonilcsoport közötti kötés általában kellően erős ahhoz, hogy a vegyület stabil legyen, ám a katalitikus folyamatok bevezető lépéseként a szénmonoxid könnyen elhagyja a komplexet, ami által a fém koordinációsán telítetlenné válik, és így képes a katalizált folyamatban szerepet játszó reaktáns molekula asszociációjára. A fém és a karbonil közötti kötés erősségét a többi ligandum elektronos és szterikus hatása befolyásolja, így ezek szisztematikus változtatásával olyan vegyületsorokat állíthatunk elő, amelyeknek fotoelektron-spektroszkópiás mérésével a fém-karbonil kötés természete vizsgálható.

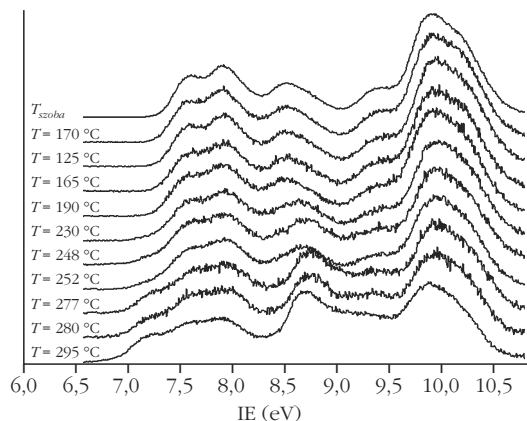
Az alábbiakban ezek közül mutatunk be néhány érdekesebb vizsgálati eredményt.

## Ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil – Pirolízis UPS [3]

A címben szereplő  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$  vegyület (1. ábra) széles körben használatos mind katalizátorként, mind pedig kémiai gőzleválasztás (CVD) prekursoraként. Mindkét esetben az egyik elemi lépés a karbonilcsoport távozása a komplexből, így tehát a fém-karbonil kötés energetikája és természete komoly érdeklődésre tarthat számot. Független vizsgálatokkal (fotoelektron-fotoion incidencia, PEPICO) az ionban sikerült meghatározni a kötési energiát. Ha elő lehet állítani a (nem stabil)  $\text{CpCoCO}$  16-elektronos komplexet, akkor annak fotoelektron-spektrumából – a PEPICO mérés eredményével együtt – a semleges  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  komplex  $\text{Co}-\text{CO}$  kötési energiája is megkapható (Cp: ciklo-

1. ábra. A ciklopentadienil-kobalt-dikarbonil.





2. ábra. Új sávok megjelenése a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  HeI pirolízis fotoelektron-spektrumában szobahőmérséklet és  $295\text{ °C}$  között.

pentadienát-anion). A fotoelektron-spektrométerhez kapcsolódó pirolizátor segítségével hőmérsékletfüggő spektrumokat vettünk fel. Ennek során  $250\text{ °C}$  felett megfigyelhető volt a szén-monoxid jellegzetesen éles  $1^3\Sigma^+$  sávja, miközben a kisenergiájú tartományban új sávok jelentek meg a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  szülő-molekula sávjai mellett (2. ábra). Szerencsére (és nem meglepő módon) a 16 elektronos  $\text{CpCoCO}$  fragmens ionizációs energiája kisebb, mint a rendkívül stabil szülő-molekuláé, tehát az első ionizációs energia viszonylag pontosan megállapítható volt. Ennek az adatnak a felhasználásával a  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  molekula Co–CO kötés energiájára  $1,91 \pm 0,05\text{ eV}$  adódott.

## A $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ és foszfán-szubsztituált származékai [4]

Fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk a trikarbonil-nitrozil-kobaltot, valamint foszfán-, illetve foszfit-származékait ( $\text{PR}_3\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ; R = Me, Et, Pr, Bu, OMe, Ph, Cy), mint katalizátor modellvegyületeket. Az alapvegyület és származékainak HeI és HeII spektrumából a foszfánligandumok elektrononok, illetve -akceptor szerepéről nyertünk információt.

A spektrum legkisebb energiájú tartományában jelentkező sávok relatív intenzitása a HeII fotonenergiára váltva növekszik, ami alapján ezek az erősen  $d$ -karakterű  $\text{Co}_d\text{-CO}_\pi$  viszontkoordinációs pályákhoz rendelhetők. A foszfán-, illetve foszfitligandumot tartalmazó komplexek spektrumában 10 és 13 eV között megjelenő csúcsok relatív intenzitásának csökkenése a HeII spektrumokban pedig azt a feltételezést erősíti, hogy ezek a sávok elsősorban a  $\text{Co}_d\text{-P}_{1p}$ , illetve a ligandumon lokalizált P–C kötésként leírható pályákhoz tartoznak ( $\text{P}_{1p}$ : foszfor magános elektronpár).

A spektrumokból kitűnik, hogy foszfán-szubsztituáció hatására a  $\text{Co}_d\text{-CO}_\pi$  viszontkoordinációs pályák több, mint 1–1,5 eV-tal destabilizálódnak. Ez a foszfánligandumok jó elektrondonor tulajdonságával magyarázható. A destabilizáció mértéke az alkillánc méretével és így térigényével együtt növekszik. Az oxigénatomot tartalmazó  $\text{P}(\text{OMe})_3$  komplexének első ionizációs energiája csak mintegy 0,6 eV-tal kisebb az

alapvegyület ionizációs energiájánál, azaz nagy elektronegativitású atommal a foszfánligandum elektrondonor képessége csökkenthető, miközben térigénye közel változatlan.

## Szénmonoxid-analóg, nem stabil molekulák mint ligandumok: kalkokarbonil komplexek

A szén-monoxiddal ellentétben, amely rendkívül stabil molekula, a CS és a CSe önmagában nem stabil. Stabilizálható azonban fémorganikus komplexekben, ahol a karbonilhoz hasonlóan viselkedik, a pontos elektron-szerkezeti és különösen az energetikai adatok azonban hiányosak. Valójában arra sincs egyértelmű válasz, hogy a fém-kalkokarbonil kötés energiája hogyan viszonyul a fém-karbonil kötés energiához; erre vonatkozóan csak közvetett adatok vannak az irodalomban. Elsőként az önmagában már vizsgált  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  egyszerűen szubsztituált tio- és szelenokarbonil származékát állítottuk elő, majd elektronszerkezetüket fotoelektron-spektroszkópiával vizsgáltuk.

Az így nyert eredményekből megállapíthatjuk, hogy a kalkokarbonil ligandumok  $\pi$ -akceptor szempontból a CO-ot jól helyettesítik, a szubsztituáció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_\pi$  pályák nem destabilizálódnak és nem is stabilizálódnak. Bebizonyosodott, hogy a karbonil ligandummal szemben a tiokarbonil és szelenokarbonil  $\pi$ -donor ligandumnak is mondható. Míg a CO  $\pi$ -pályája a komplexben is a ligandumon lokalizálva található, addig a CS és CSe  $\pi$ -pályájának átfedése a központi fématom pályáival nem hanyagolható el. A CO, CS, CSe sorban a  $\sigma$ -donor jelleg némileg erősödik, mivel szubsztituáció hatására a  $\text{Mn}_d\text{-CX}_\sigma$  pályák destabilizálódnak.

## Fémorganikus asszociátumok és szervesetlen molekulák intermolekuláris komplexei

A fotoelektron-spektroszkópia legnagyobb érdeklődésre számot tartó területei közé tartozik a fémes, kovalens vagy ionos klaszterek ionizációs energiáinak és elektronszerkezetének, valamint az erősebb másodlagos kötéssel összetartott (például Lewis-típusú vagy erős hidrogénkötésű) molekulakomplexek tanulmányozása [5]. Ennek keretében foglalkoztunk olyan elektronhiányos fémorganikus rendszerekkel, amelyek elpárologtatásakor – nem túl magas hőmérsékleten – asszociátumok, klaszterek spontán képződnek, így nem igényelnek speciális mintabeeresztési technikát (például szuperszonikus fúvóka, vagy lézeres elpárologtatás). Ezek a rendszerek az alkillítiumok (EtLi, n-PrLi, i-PrLi, n-BuLi, s-BuLi, i-BuLi, t-BuLi) [6], valamint a trialkilalumíniumok ( $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ), illetve a dialkilalánok ( $\text{AlMe}_2\text{H}$ ,  $\text{AlEt}_2\text{H}$ ) [7].

Vizsgáltuk az asszociációs fok, valamint a szubsztituensek elektronküldő tulajdonságának hatását az ionizációs energiákra, továbbá a dialkilalán és a trialkilalumínium vegyületek esetében a szinképek hő-

mérsékletfüggését. A színeképek értelmezésének érdekében Hartree–Fock/Koopmans [8], OVGF (Outer Valence Green's Function) [9] és EOM-CCSD (equation-of-motion coupled cluster) [10, 11] kvantumkémiai számításokat hajtottunk végre. A mérési és a számítási eredmények alapján a következő fontosabb megállapításokat tettük.

i) Az első ionizációs energia az alkállítium klaszterekhez hasonlóan a trialkilalumínium és a dialkialán vegyületek esetében is csak kis mértékben függ az asszociáció mértékétől. Az általunk vizsgált esetekben az első ionizációs energia változása az asszociációs fokkal nem haladta meg a 0,1–0,2 eV-ot.

ii) Ezzel szemben mind az alkállítium klaszterek, mind a trialkilalumínium és a dialkialán vegyületek fotoelektron-színeképében észleltünk olyan sávokat, amelyek az asszociációs fokra jellemzőek.

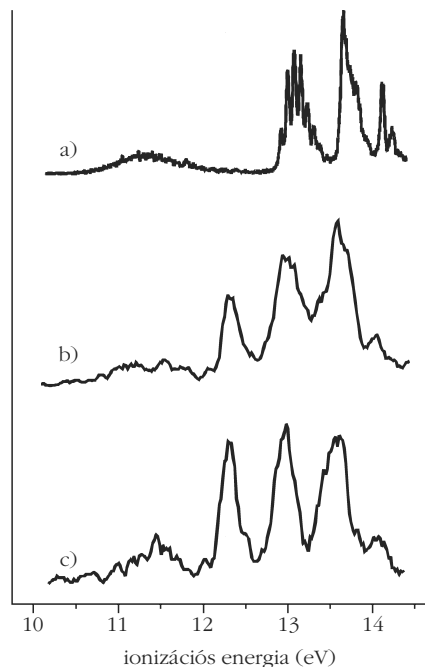
iii) Ezek a sávok, illetve a relatív ionizációs energiák már az alacsony elméleti szintet képviselő Hartree–Fock/Koopmans közelítéssel is előre jelezhetőek voltak, míg a pontosabb OVGF és EOM-CCSD módszerekkel történt számítások az ionizációs energiák abszolút értékét is jól becsülték. 6-31G\*\* bázist használva az utóbbi módszerek átlagos hibája 0,2 eV körül van, csak kivételes esetben haladja meg a 0,4 eV-ot.

iv) A trimetilalumínium monomer és dimer első ionizációs energiájának különbségére sűrűségfüggencia módszerek segítségével nyert, az irodalomból elérhető becslés viszont jelentősen eltér az általunk kísérletileg meghatározott értéktől. Ez az eltérés a sűrűségfüggencia módszerek gyenge teljesítőképességét sugallja gyengén összetartott klaszterek relatív ionizációs energiáinak becslésére.

v) Az asszociációs fokkal ellentétben – és a várakozásoknak megfelelően – az alkilszubsztituens jelentős befolyással van az első ionizációs energiára.

vi) Mind az alkállítium klaszterek, mind a trialkilalumínium és a dialkialán vegyületek esetében széles sávokat észleltünk a fotoelektron-színeképekben. A széles sávok a vegyületek ionizációjához bekövetkező nagymértékű geometriaváltozással magyarázhatók. A nagymértékű geometriaváltozás pedig a semleges és az ionos molekula kötésereőségeinek különbségére, valamint szimmetrikus klaszterek esetében a molekula Jahn–Teller-torzulására vezethető vissza.

Molekulakomplexek tanulmányozására fotoelektron-spektrométerünkhöz impulzus üzemi szuperszonikus fűvókás mintabeeresztő-rendszert alakítottunk ki egy Bosch típusú porlasztóból, amelyet házi építésű (ATOMKI) elektronika vezérel. A szuperszonikus fűvókához tartozik egy pozicionáló, valamint egy gázelőkeverő rendszer gázminták, és egy buborékoltató illékony folyadékminták vizsgálatához. A meglévő rendszer mellett egy General Valve típusú fűvóka üzembe állítása is folyamatban van, amelyet kevésbé illékony folyadékok és szilárd minták beeresztésére is alkalmassá szándékozunk tenni. Ebben az összefoglalóban a gyenge kovalens kötéssel összetartott  $N_2O_4$  (azaz  $NO_2$  dimer) [12] klaszter vizsgálatát mutatjuk be.

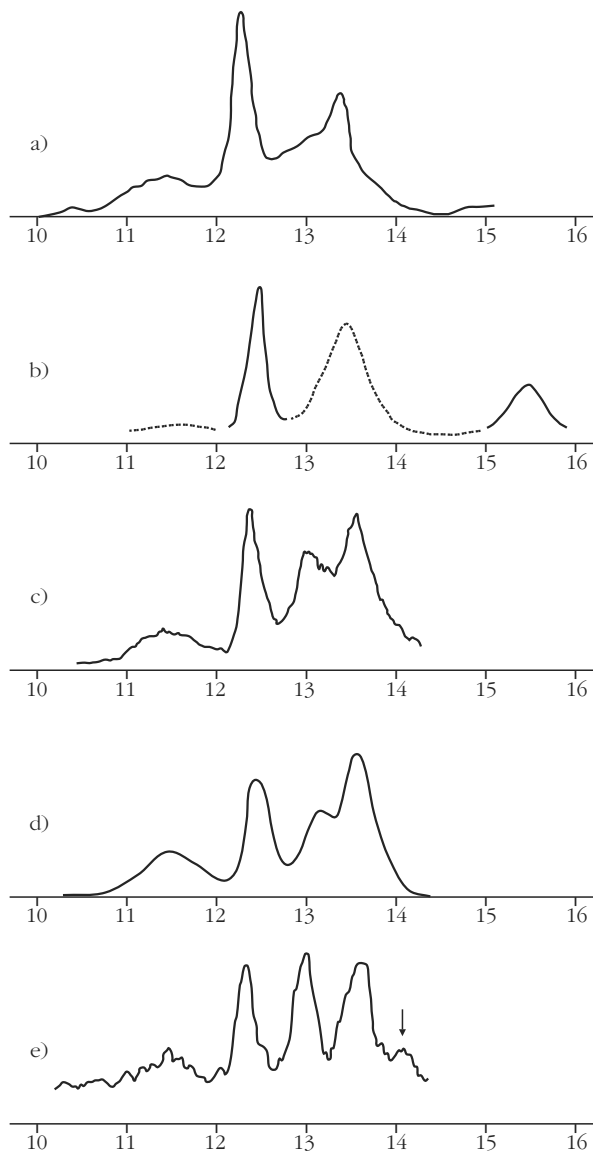


3. ábra. Az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer fotoelektron-színeképe a) hagyományos gázcellás, b) és c) szuperszonikus fűvókás mintabeeresztést alkalmazva; a) és b) folytonos, c) kapuzott detektálással; az  $Ar\ 2P_{3/2}$  vonalára adott a) körülbelül 20 meV-os, b) és c) körülbelül 100 meV-os felbontással.

A  $N_2O_4$  fotoelektron-színeképének felvétele hagyományos direkt mintabeeresztő rendszert alkalmazva nem lehetséges, mivel így a nagyvákuumba érkező  $N_2O_4$  molekulák teljes mértékben  $NO_2$ -dá bomlanak. A 70-es évek végén több csoport is felvette az  $N_2O_4$  fotoelektron-színeképét. Ezekben a kísérletekben vagy (körülbelül  $-60\ ^\circ C$ -ra) hűtötték a mintatartó és mintabeeresztő rendszert [13, 14], vagy – viszonylag kisebb hűtési határfokú – folytonos üzemmódú szuperszonikus fűvóka technikát [14–16] alkalmaztak. Ezekkel a módszerekkel az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színeképét sikerült felvenniük, a tiszta  $N_2O_4$  színeképét az  $NO_2/N_2O_4$  keverékről készült színeképből a tiszta  $NO_2$  színeképének levonásával állították elő. Az itt bemutatott két színekép (3.b és 3.c ábra) nemcsak az általunk épített impulzus üzemmódú fűvókával felvett első két spektrum, de egyben az első ilyen technikával felvett  $N_2O_4$  fotoelektron-színekép is.

A 3. ábrán látható három színekép három különböző módon készült az  $NO_2/N_2O_4$  gázkeverékről. Az elsőnél (3.a ábra) hagyományos gázcellás mintabeeresztést alkalmaztunk, az utolsó kettőnél (3.b és 3.c ábrák) pedig impulzus üzemmódú szuperszonikus fűvókatechnikát. Az utóbbi kettőnél az  $NO_2$ -t tisztán, vivőgáz nélkül eresztettük be, közel 1 bar nyomásról.<sup>1</sup> A két felvétel között a különbség az, hogy míg a b) kísérletben a detektálás folytonos volt, addig a c) kísérletben a detektorjelet kapuztuk arra az időtartamra, amelyenél a fűvókából érkező molekulák koncentrációja közel azonos volt, azaz az impulzus közepére. A

<sup>1</sup> Megfelel az  $NO_2/N_2O_4$  rendszer szobahőmérsékletéhez tartozó tenziójának.



4. ábra. Az  $N_2O_4$  fotoelektron-színképe: az a) Ames és Turner [15], b) Yamazaki és Kimura [13], c) Frost, McDowell és Westwood [14], d) Nomoto, Achiba, Kimura [16], valamint e) saját vizsgálatokból. 14 eV-nál nyíllal jelölve az észlelt kis intenzitású sáv.

b) és a c) színképben jól látszik az  $N_2O_4$ -hez rendelhető sáv 12,31 eV-nál, míg az a) színképből ez teljesen hiányzik. Az is szembevetendő, hogy a c) színkép sávjai keskenyebbek, mint a b) színkép sávjai. Ez több tényezőnek is köszönhető: egyrészt annak, hogy (i) ennél a mérésnél az impulzusok elején és végén levő kevésbé „lehűlt” molekulákat kizártuk a mérésből; másrészt annak, hogy (ii) szintén nem mérünk akkor, amikor az impulzus után a szétterjedő molekulák jobban szórják az elektronokat; (iii) végül nem járul hozzá a kiszélesedéshez az impulzus üzemmód miatt fellépő periodikus nyomásingadozás sem. (A b) és c) színkép sávjainak intenzitása közötti kis különbség a színkép felvételekor bekövetkezett kis mértékű – nem periodikus – nyomásingadozás következménye.)

Az általunk felvett színképet az irodalomból ismert más – az  $NO_2/N_2O_4$  keverék színképéből az  $NO_2$  színkép levonásával készült – színképekkel összevetve

(4. ábra) látható, hogy az általunk felvett színkép tisztán, de legalábbis nagy arányban  $N_2O_4$ -et tartalmaz. Az  $NO_2$  esetleg a színkép 13,0 eV és 13,5 eV-nál látható sávjaihoz járulhat hozzá, és egyelőre bizonytalan, hogy a 14,0 eV-nál (a 4.e ábrán nyíllal jelölve) észlelt sáv valójában az  $NO_2$  felbontatlan<sup>2</sup> sávja-e, vagy az  $N_2O_4$  eddig nem észlelt kis intenzitású sávja.

## Rövid élettartamú, reaktív specierek: a trimetil-szilil-gyök keltése és ionizációs energiája [17]

A központi szilíciumatomot tartalmazó gyökök fontos szerepet játszanak – többek között – a szerves szintézisekben, a polimerkémiaiban és az anyagtudományban. Közöttük is kulcsfontosságú közttermék a trimetil-szilil-gyök ( $Me_3Si$ ), amelynek ionizációs energiája igen fontos termokémiai adat. A bis(trimetil-szilil)-higany az  $Me_3Si$ -gyök ideális prekursorának ígérkezett a higany-szilícium kötés erős kovalens karaktere és kis disszociációs energiája miatt. A termolízist a fotoelektron-spektrométerhez közvetlenül kapcsolódó kvarccsőben végeztük gázfázisban. 750 °C-on a molekula teljes mértékben szétesett Hg-atomra és  $Me_3Si$ -gyökre, amelyek közvetlenül a fotoelektron-spektrométer ionizációs cellájába jutottak. A termékelegy spektrumából a trimetil-szilil-gyök első ionizációs energiája egyértelműen meghatározható volt, értéke 7,32 eV. Az eljárás jelentőségét adja, hogy az ionizációs energiát közvetlen úton határoztuk meg, megerősítve ezáltal a közvetett tömegspektrometriás mérések és a kvantumkémiai számítások eredményeit.

## Összefoglalás

A közleményben a gázfázisú UV fotoelektron-spektroszkópia (UPS) kémiai alkalmazásait mutattuk be elsősorban szerves fémvegyületek példáján. A tárgyalás során helyet kapott az átmenetifém-ligandum kölcsönhatás energetikai és elektronos vonatkozásainak, a szerves lítium- és alumíniumszármazékok aszociátumainak, valamint rövid élettartamú, reaktív specierek elektronszerkezeti tanulmányozásának bemutatása.

## Irodalom

1. Rabalais J. W.: *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1977.
2. Csákvári B., Nagy A., Zanathy L., Szepes L.: Változatos kémiai felhasználású VUV fotoelektron-spektrométer (ATOMKI ESA 32). *Magy. Kém. Foly.* 98 (1992) 415.
3. Sztáray B., Szepes L., Baer T.: Neutral Cobalt-Carbonyl Bond Energy by Combined Threshold Photoelectron Photoion Coincidence and He(I) Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 9486.
4. Gengeliczki Zs., Bodi A., Sztáray B.: Effect of Phosphine Substitution on the Electronic Structure of Cobalt Tricarbonyl Nitrosyl. *J. Phys. Chem. A*, 108, 2004, 9957

<sup>2</sup> A szuperszonikus fúvókával végzett kísérleteknél a jobb jel/zaj viszony érdekében viszonylag kis műszerfelbontással dolgoztunk.

- Ng C. Y. (ed.): *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*. World Scientific, 1991.
- Tarczay G., Vass G., Magyarfalvi, G., Szepes L.: He(I) Photoelectron spectroscopy and electronic structure of alkylaluminum clusters. *Organometallics* 19(2000) 3925.
- Vass G., Tarczay G., Magyarfalvi G., Bodi A., Szepes L.: HeI Photoelectron Spectroscopy of Trialkylaluminum and Dialkylaluminum Hydride Compounds and Their Oligomers. *Organometallics* 21(2002) 2751.
- Koopmans T.: Ordering of Wave Functions and Eigenvalues to the Individual Electrons of an Atom. *Physica* 1(1934) 104.
- Ortiz J. V.: Electron-Binding Energies of Anionic Alkali-Metal Atoms from Partial 4th-Order Electron Propagator Theory Calculations. *J. Chem. Phys.* 89(1988) 6348.
- Nooijen M., Snijders J. G.: Coupled Cluster Approach to the Single-Particle Green-Function. *Int. J. Quantum Chem.* S26(1992) 55.
- Stanton J. F., Gauss J.: Analytic Energy Derivatives for Ionized States Described by the Equation-of-Motion Coupled-Cluster Method. *J. Chem. Phys.* 101(1994) 8938.
- Tarczay G.: *PbD értekezés*. ELTE TTK, 2001.
- Yamazaki T., Kimura K.: HeI Photoelectron-Spectrum of Dinitrogen Tetraoxide (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Chem. Phys. Lett.* 43(1976) 502.
- Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C.: Photoelectron-Spectrum of Dinitrogen Tetroxide. *J. Electron Spectrosc.* 10(1977) 293.
- Ames D. L., Turner W. D.: Photoelectron Spectroscopic Studies of Dinitrogen tetroxide and Dinitrogen Pentoxide. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 348(1976) 175.
- Nomoto K., Achiba Y., Kimura K.: He-II (304-A) Photoelectron-Spectrum of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 63(1979) 277.
- Károlyi B. I., Szepes L., Vass G.: Investigation of Hg(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Me<sub>3</sub>Si radical by photoelectron spectroscopy and theoretical methods. *J. Organomet. Chem.* 695(2010) 1609.

## PUSKIN UTCAI KVARKOK – II.

Patkós András  
ELTE, Atomfizikai Tanszék

### Az 1974-es novemberi forradalom és a bájos kvarkok „atomfizikája”

A konsztituens kvarkok végső áttörését a nehéz kvarkok felfedezése hozta meg. A  $J/\psi$  3,096 GeV/ $c^2$  tömegű, igen keskeny szélességű ( $\Gamma = 93$  keV/ $c^2$ ) rezonancia felfedezését két független kísérleti elrendezés méréseire alapozva 1974. november 11-én jelentették be. A hosszú élettartam értelmezésére természetesen kínálkozott *Zweig* egykori gondolatmenetének megismétlése, azaz egy újfajta kvark-antikvark párból álló szerkezet feltételezése. A bájos  $c$  kvark és antikvarkja kötött állapotainak 1976 végére felfedezett sorozata e kvarkok létezését ugyanúgy alátámasztotta, amint az atomi spektroszkópia szolgál az atomok összetett szerkezetének legfontosabb bizonyítékául.

A proton-proton ütközésben keltett  $e^+e^-$  pár invariáns tömegében megjelenő rezonanciacsúcs, amelyet *S. Ting* csoportja talált Brookhavenben, egyben magyarázatot adott a korábban  $\mu^+\mu^-$  pár megfigyelésével kapott „váll” kialakulására, amit az ismert kvarkokra épülő partonmodell, immár érthető módon, nem tudott kielégítően megmagyarázni. Ez a technika azonban finomabb vizsgálatra nem volt alkalmas. Az igazi áttörést a stanfordi SPEAR elektron-positron tárológyűrűben bekövetkező szétsugárzási folyamatban felfedezett első rezonancia feletti tartomány finom lépésekben végrehajtott „letapogatása” hozta, amelyet az 1976-os Nobel-díj másik jutalmazottja, *B. Richter* vezetett. Az annihilációban kialakuló instabil elektromágneses térből életrekelt  $1^{--}$  spin-paritású ( $J^{PC}$ ) hadronállapotoknak és az azokból foton kisugárzásával létrejövő további, pozitív paritásúaknak az *1. ábrán* bemutatott spektroszkópiai vonalrendszere világos párhuzamot mutat az atomfizikai leírással jól modellezhető pozitroniumspektrummal. A spektrum elméleti értelmezése során bekövetkezett az a kivételes

helyzet, amikor a nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldásából származó, szinte egyetemi gyakorlószintű spektrumszámolásokat a *Physical Review Letters* azonnal elfogadta közlésre.

A nagyjából 1,6 GeV/ $c^2$  tömegű összetevők között ható Coulomb-szerű potenciál mellé (amelyben az összetevők elektromos töltése helyére azzal analóg erős „töltést” írtak a szerzők) a kvarkok kiszabadulását megakadályozó, a távolsággal lineárisan növekvő potenciális energiát eredményező tagot és a kettőt összesítő állandót adtak. E három paraméter illesztésével végrehajtott számítások nemcsak reprodukálták a felfedezett „charmónium” állapotokat, de további rezonanciáik tulajdonságait, valamint a rezonáns szintek közötti elektromágneses átmenetek erősségét is részletesen előrejelezték. Nagyon fontos körülménynek bizonyult, hogy a növekvő tömeggel a kötött állapotok mérete egyre kisebb. Ennek megfelelően az erős „töltés” vagy más szóval erős csatolási állandó értékét a tömeg növekedésével meghatározott

*1. ábra.* A charmóniumspektrum ( $J$ : spin,  $P$ : paritás,  $C$ : töltéstükrözési paritás).

