

Te₂-ren A-X eta B-X sistementzako trantsizio-momentu elektronikoen kalkulua, erdibizitza erradiatzaileen bidez.

F.J. Basterretxea, E. Martínez(+), P. Puyuelo, F. Castaño eta B. Cabañas(+)

Kimika Fisikoko Saila. Zientzi Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea. 644 Posta-kutxatila. 48080 BILBO (SPAIN).

(+) Depto. de Química. Fac. de Ciencias Químicas. Universidad de Castilla-La Mancha. CIUDAD REAL (SPAIN).

Abstract

From radiative lifetime data for the A(0_u⁺) and B(0_u⁺) states of Te₂ measured by laser induced fluorescence, electronic transition moments ($|Re|^2$) for the A-X and B-X systems have been determined. It has been found that $|Re|^2_{A-X}$ is nearly one order of magnitude smaller than $|Re|^2_{B-X}$.

1.- SARRERA

Trantsizio elektronikoen baten intentsitateen ezaguera (bai absortziotan eta bai emisiotan) oinarritzokoa da espektroskopian. Intentsitate hauek kuantifikatzea posible egiten duen magnitude bat molekularen *trantsizio-momentu elektronikoa* da, zeinak molekulen egoera elektronikoen arteko trantsizio-probabilitatea definitzen duen¹. Magnitude hau esperimentalki neurtzeko ohizko metodoen artean fluoreszentziako intentsitateen, absortzio-koefizienteen edo erdibizitza erradiatzaileen neurketak aurki daitezke²⁻⁴. Lan honetan Te₂-ren

A-X eta B-X trantsizioentzako momentu elektronikoen determinazioak aurkezten dira, gure laborategian telurio molekularentzat batezbesteko bizitza erradiatzaileen neurketetan oinarrituz. Molekula diatomiko honen espektroskopia eta dinamikak interes handia du, trantsizio elektronikozko laser kimikoentzat bere banda-sistemek (A(0_u⁺) - X(0_g⁺) eta B(0_u⁺) - X(0_g⁺) batez ere) duten aplikazioa dela eta. Zentzu honetan egoera eszitatuen erdibizitza erradiatzaileen ezaguera beharrezkoa da, edo, hobe oraindik, trantsizio-momentu elektronikoen; azken hau erdibizitza baino magnitude molekular oinarritzokoa bait da.

2.- TEORIA

Egoera elektroniko eszizatu baten v' bi-brazio-maila baten erdibizitza erradiatzailea (τ_R), v' -tik v'' mailara (oinarrizko egoera elektronikoan) dagokion Einstein-en emisio espontaneoaren koefizientearekin ($A_{v',v''}$) honela dator loturik:

$$\frac{1}{\tau_R} = \sum_{v''} A_{v',v''} = A_{v'}$$

Orduan, trantsizio-momentu elektronikoa, $|R_e|^2$, $A_{v'}$ -rekin ondoko era honetan erlazionatzen da^{5,6}:

$$A_{v'} = \tau_R^{-1} = \frac{64 \pi^4}{3h} \sum_{v''} |R_e|^2 q_{v',v''} v_{v',v''}^3, \quad (1)$$

non

$$q_{v',v''} = \left| \langle v' | v'' \rangle \right|^2 = \left| \int \psi_{v'} \psi_{v''} dV \right|^2$$

trantsizioaren Franck-Condon-en faktoreak eta v bere frekuentzia (Ψ_v bibrazioko uhin-funtzioa da, eta dV bolumen-elementu diferentziala). Trantsizio-momentu elektronikoa R -zentroidean (R) menpekkoa da, bere definizioa honako hau izanik:

$$\bar{R} = \frac{\langle v' | R | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} = \frac{\int \psi_{v'} R \psi_{v''} dV}{\int \psi_{v'} \psi_{v''} dV}$$

R nukleoarteko distantzia izanez. (1) ekuazioaren batukariak zera adierazten du: v' egoeratik sortzen den emisioa v'' egoera desberdinetara barreiatzen dela, Franck-Condon-en

faktoreen arabera. (1) ek. ezin daiteke aska τ_R -ren balio batetik $|R_e|^2$ -ren balio bat emateko; honek menpetasuna bait du v'' -rekiko, eta beraz R -rekiko. Dena dela, sarritan $|R_e|^2$ -rentzat balio konstante bat suposatuz, azkenean honako espresio hau geratzen da^{5,6}:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{64 \pi^4}{3h} |R_e|^2 \left(\sum_{v''} q_{v',v''} v_{v',v''}^3 \right). \quad (2)$$

τ_R -rentzat neurtutako balioaren ordezkape-nak, ekuazio honetan orain $|R_e|^2$ -rentzat batezbesteko balio bat ematen du, trantsizioan adierazgarri diren R -zentroideen tartean batezbestekoa eginez. Hurbilketa honen zehaztasuna $q_{v',v''}$ -ren balioak fidagarriki izatearen menpekkoa da, eta bi egoeren nukleoarteko oreka-distantziak elkarren parekoak direnean betetzen da hoberen.

3.- EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Te_2 -ren A, B eta X egoerentzat konstante espektroskopiko egokiak erabili dira^{7,8,9} $v'-v''$ banda bakoitzerako trantsizio-frekuentziak eta Franck-Condon-en faktoreak kalkulatzeko, Fortran-en idatzitako programa standardetan oinarrituz¹⁰, Microvax VT220 ordenadorean, zehaztasun bikoitzeko aritmetikaz. Telurioaren A eta B egoeren batezbesteko bizitza erradiatzaileak geure laborategian neurtu dira, laserrez induzituriko fluoerentsenzi teknikaren bidez¹¹. $B(0_u^+)$ egoerarentzat, $\tau_R = 80 \pm 6$ ns-ko balioa lortu genuen, beheko bi-brazio-mailentzat ($v'=0-6$), eta $\tau_R = 1080 \pm 60$ ns $A(0_u^+)$ egoerarentzat, $v'=5-10$ tartean baliagarria. (2) ek. erabiliz, trantsizio bientzako $|R_e|^2$ -ren balioak kalkulatu ditugu. Emaitza guzti hauek 1. taulan agertzen dira, $\Sigma q_{v',v''} v^3$ magnitudeekin batera. Taulan $|R_e|^2$ -ren balio bat atera dugu v' bakoitzarentzat, v' -rekin $|R_e|^2$ -k erakutsitako tartetean men-

	ν'	$S_{q\nu'\nu''\nu^3}$ (cm^{-1})	τ_R (ns)	$ \text{Re} ^2$ (D^2)
B-X	0	7.34×10^{12}	80 ± 6	5.45
	1	7.30×10^{12}		5.48
	2	7.27×10^{12}		5.50
A-X	7	3.84×10^{12}	1083 ± 61	0.77
	9	3.80×10^{12}		0.77

1. taula. Batezbesteko bizitza erradiatzaileak, trantsizio-momentu elektronikoak eta $\Sigma q_{\nu'\nu''\nu^3}$ balioak Te_2 -ren B-X eta A-X trantsizioentzat.

petasun nabaririk ez duela agertzeko. Trantsizio bakoitzarentzat (A-X eta B-X) batezbesteko balioak hartuz, $|\text{Re}|^2_{\text{B-X}} = 5,48 \pm 0,45 D^2$ (Debye²) eta $|\text{Re}|^2_{\text{A-X}} = 0,77 \pm 0,04 D^2$ balioak eman ditzakegu, ikusitako ν' tartean baliagarri izanik. Ikus daitekeenez, A-X trantsizioa debekatuagoa da (intentsitate gutxia-

gokoa) B-X baino, eta ia magnitude-ordena baten diferentzia dago bien artean.

Andone Ruiz-i eskerrak eman nahi genizkioke, euskarazko itzulpena gainbegiratzeagatik.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HERZBERG, G.; "Spectra of diatomic molecules", Van Nostrand, New York, 1970.
- (2) HESSEL, M.M., SMITH, E.W. & DOULLINGER, R.E.; Phys. Rev. Lett., **33**, 1251, (1974).
- (3) CROSLY, D.R. & LENGEL, R.K.; J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **17**, 59, (1977).
- (4) TELLINGHUISEN, J.; J. Chem. Phys., **58**, 2821, (1973).
- (5) ZARAGA, F., NOGAR, N.S. & BRADLEY MOORE, C.; J. Mol. Spectrosc., **63**, 564, (1976).
- (6) OKABE, H.; "Photochemistry of Small Molecules", John Wiley, Londres, 1982.
- (7) VERGES, J., EFFANTIN, C., BABAKY, O., D'INCAN, J., PROSSER, S.J. & BARROW, R.F.; Phys. Scr., **25**, 338, (1982).
- (8) PARDO, A., POYATO, J.M.L., GUIJARRO, M.S., CAMACHO, J.J. & FDEZ. ALONSO, J.I.; Anal. Quím., **81A**, 219, (1985).
- (9) CARIOU, J. & LUC, P.; "Atlas du Spectre d'absorption de la molecule de Tellure", Laboratoire Aimé Cotton, Orsay, 1980.
- (10) ZARE, R.N.; Univ. of California, Radiation Lab. Report UCRL-10925 (1963).
- (11) MARTINEZ, E., BASTERRETXEA, F.J., PUYUELO, P. & CASTAÑO, F.; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **23**, 77, (1990).