

MIKROVLNNÁ SPEKTROSKOPIE RADIKÁLU FCO₂

Lucie Kolesniková

Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
E-mail: lucie.kolesnikova@vscht.cz

Úvod

Radikály jsou velmi reaktivní molekulové fragmenty, které ve valenční sféře obsahují jeden nebo více nespárovaných elektronů. Přítomnost nespárovaných elektronů v těchto molekulách předurčuje existenci magnetického momentu, který způsobuje, že magnetické interakce uvnitř molekuly jsou řádově větší než u molekul s uzavřenou elektronovou slupkou. Tyto molekuly jsou paramagnetické a v důsledku nespárovaných elektronů je multiplicita kvantových stavů vždy větší než 1 (singlet).

Spektroskopie radikálů má zásadní význam pro studium reakčních mechanismů a v této souvislosti je klíčová pro získávání informací o chemii zemské atmosféry a mezihvězdného prostoru. Mikrovlnné laboratorní studie radikálů dovolují rozšířit studium mezihvězdného prostoru i o tyto nestabilní specie metodami mikrovlnné astronomie.

Hlavním předmětem výzkumu této práce je změření rotačních linií včetně jejich jemné a hyperjemné struktury, jejich identifikace, přiřazení kvantovým číslům a konečně odvození přesných molekulárních parametrů fluoroforomyloxylového radikálu (FCO₂), který vzniká při stratosférické degradaci fluorovaných uhlovodíků (HFC) a tvrdých a měkkých freonů (CFC, HCFC)^{1,2}. Měření rotačních spekter radikálu FCO₂ vede tedy k určení rotačních a centrifugálně distorzních konstant, tedy informací o molekulové geometrii a dynamice, a dále konstant jemného a hyperjemného štěpení. Tyto parametry jsou zásadní při atmosférických studiích tohoto radikálu.

Mikrovlnný experiment

Jako výchozí látka pro vznik radikálu FCO₂ v tomto experimentu byl použit bis(fluoroformyl)peroxid FC(O)OOC(O)F, který byl připraven skupinou prof. Willnera

z Bergische Universität ve Wuppertalu v rámci společného EU projektu. Prekursor byl uchovávan ve skleněné nádobě chlazené kapalným dusíkem. Během experimentu byla teplota zvýšena pomocí chladicí směsi suchý led – etanol na 193 K, při které se bis(fluoroformyl)peroxid samovolně odpařuje. Uvolněný prekursor byl pomocí nosného plynu (argon) vháněn do pyrolyzační jednotky. Argon zde plní funkci nejen nosného plynu, ale zároveň vytváří takové prostředí, ve kterém se minimalizují srážky vytvořených radikálů vedoucí k jejich zániku. Komora pyrolyzační jednotky se skládá ze skleněné trubičky vyhříván odporovou spirálou na teplotu asi 600 K, při které dochází k rozštěpení peroxidové, nejslabší vazby prekursoru. Produktem pyrolytického štěpení prekursoru jsou molekuly radikálu FCO₂, které vstupují do měřicí kyvety spektrometru, jež byla společně s pyrolyzační jednotkou vyvinuta speciálně pro tento experiment. Zároveň vakuová pumpa na opačné straně kyvety průběžně odsává plynnou směs obsahující radikály do vymrazovací jednotky, aby nedocházelo ke korozi vakuového systému. Pro usnadnění identifikace přechodů radikálů od jiných přechodů byla kyveta po celé délce obtočena měděným drátem za účelem vytvořit v kyvetě magnetické pole. Jeho přítomnost se pak projeví rozšířením všech linií, které odpovídají radikálům.

Rotační spektra radikálu FCO₂ byla měřena na mikrovlnném spektrometru³ s užitím frekvenční modulace v oblasti 217 – 246 GHz. Mikrovlnné záření nejprve prochází polarizační mřížkou a následně vstupuje do skleněné kyvety dlouhé 280 cm. Po výstupu z kyvety je záření odraženo od střešového zrcadla, kde dojde k otočení roviny lineárně polarizovaného záření o 90°, a vstupuje znovu do kyvety. Tímto uspořádáním se získá dvojnásobná optická dráha. Po druhém průchodu kyvetou se záření odráží od polarizační mřížky a je detekováno.

Jemná a hyperjemná struktura rotačních hladin

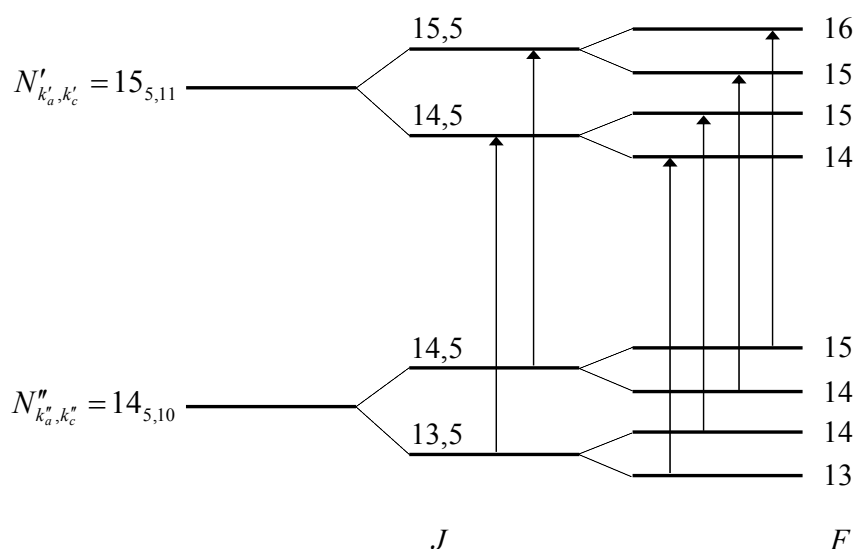
Pro interpretaci jemné a hyperjemné struktury bylo použito následující interakční schéma^{4,5}:

$$\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}, \quad (1)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}_F, \quad (2)$$

kde \mathbf{N} je moment hybnosti molekulové kostry bez zahrnutí spinu, \mathbf{S} je elektronový spinový moment hybnosti, \mathbf{J} označuje moment hybnosti po spárování \mathbf{N} a \mathbf{S} a popisuje tzv. jemné štěpení rotačních hladin, \mathbf{I}_F je jaderný spinový moment hybnosti (v molekule radikálu FCO₂ se nachází jen jedno jádro s nenulovým spinem, a to jádro atomu fluoru ¹⁹F se spinem $I_F = 1/2$) a \mathbf{F} je celkový moment hybnosti zahrnující všechny spiny (jak elektronové, tak jaderné) a

charakterizující hyperjemné štěpení. Rotační hladiny a hladiny jemného a hyperjemného štěpení se označují příslušnými kvantovými čísly N , J a F . Přítomnost nepárového elektronu (elektronová spin-rotační interakce) způsobí rozštěpení rotační hladiny, kromě $N = 0$, do dvou podhladin (nepárový elektron má dvě možné orientace) $J = N + \frac{1}{2}$ a $J = N - \frac{1}{2}$, pozorujeme jemné štěpení. Každá podhladina jemného štěpení je dále vlivem jádra atomu fluoru (jaderná spin-rotační interakce) rozštěpena do dubletu $F = J + \frac{1}{2}$ a $F = J - \frac{1}{2}$. Výsledkem je, že každá rotační hladina je rozštěpena do kvartetu (viz obr. 1).



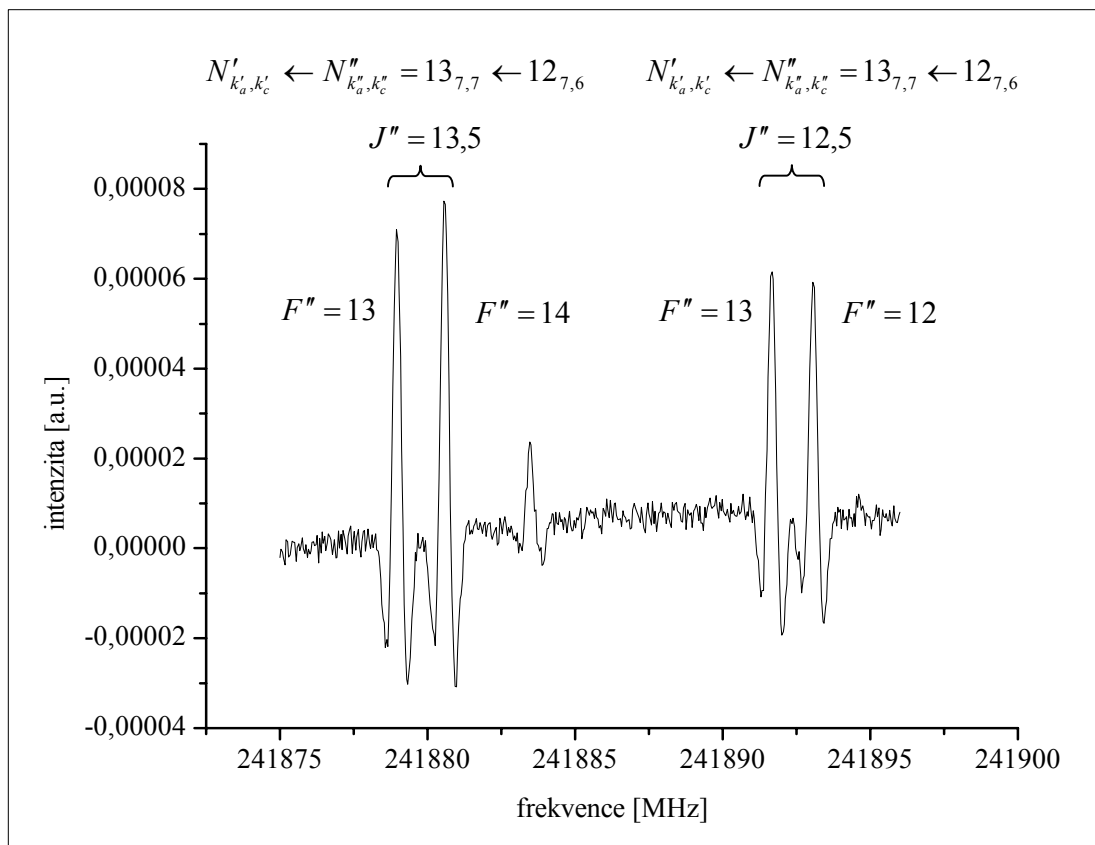
Obr. 1: Schématické znázornění jemného a hyperjemného štěpení hladin u rotačního přechodu $15_{5,11} \leftarrow 14_{5,10}$ pro nejintenzivnější linie s výběrovým pravidlem $\Delta J = \Delta F = +1$. Pro pomocná kvantová čísla k_a, k_c zde platí výběrové pravidlo $k_a + k_c = N + 1$.

Výsledky a diskuse

V naměřených spektrech byly pozorovány především nejintenzivnější přechody, které odpovídají výběrovým pravidlům $\Delta J = \Delta F = +1$ (viz obr. 2). Obrázek 2 ukazuje dvě složky jemného štěpení (kvantové číslo J), které patří k dvěma různými rotačními přechodům $N'_{k'_a, k'_c} \leftarrow N''_{k''_a, k''_c}$, kde $N''_{k''_a, k''_c}$ označuje rotační kvantová čísla dolního a $N'_{k'_a, k'_c}$ horního stavu. Zároveň jsou zde popsány komponenty hyperjemného štěpení (kvantové číslo F).

Molekulové konstanty, tedy rotační (A, B, C), centrifugálně distorzni ($\Delta_N, \Delta_{NK}, \Delta_K, \delta_N, \delta_K$) a konstanty jemného štěpení ($\varepsilon_{aa}, \varepsilon_{bb}, \varepsilon_{cc}$), byly vypočteny pomocí Pickettova programu SPFIT⁶.

Výsledky společně se směrodatnými odchylkami, které určují chybu posledních dvou cifer, jsou uvedeny v tabulce I.



Obr. 2: Rotační spektrum radikálu FCO₂ s rozlišenou jemnou a hyperjemnou strukturou.

Tabulka I: Rotační, centrifugálně distorzní konstanty a konstanty jemného štěpení

konstanta	hodnota [MHz]
A	13 755,71 (20)
B	11 307,41 (15)
C	6 192, 8663 (40)
Δ_N	-0,02725 (55)
Δ_{NK}	0,0520 (15)
Δ_K	-0,02591 (97)
δ_N	0,01563 (79)
δ_K	-0,0192 (18)
ε_{aa}	-88,36 (58)
ε_{bb}	-795,53 (78)
ε_{cc}	-43, 821 (46)

Závěr

Předkládaná práce podává ucelený přehled o mikrovlnné spektroskopii radikálu FCO₂. Z hlediska použité technologie měření jde o unikátní experiment přinášející důležité poznatky o tomto atmosféricky významném radikálu. Jedná se vůbec o jeho první měření mikrovlnnou spektroskopií v České republice, kde se tímto zavádí nová oblast aplikace mikrovlnné spektroskopie.

Výsledkem této práce je změřených rotačních spekter, interpretace jemné a hyperjemné struktury a určení molekulových parametrů radikálu FCO₂, které lze shrnout do konstant rotačních, centrifugálně distorzích a konstant jemného štěpení. Jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce I.

Interpretace těchto konstant povede v budoucnu k bližšímu poznání geometrie radikálu FCO₂ a tím k pochopení mechanismu jeho reakcí.

Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena Centrem pro kvazioptické systémy a terahertzovou spektroskopií, MŠMT ČR, LC 06071. Za cenné rady děkuji svému školiteli prof. RNDr. Štěpánu Urbanovi, CSc. a kolegům z laboratoře molekulové spektroskopie vysokého rozlišení.

Literatura

1. Ahsen S., Willner H., Argüello G. A.: J. Fluorine Chem. 125, 1057 (2004).
2. Maricq M. M., Szenté J. J., Dibble T. S., Francisco J. S.: J. Phys. Chem. 98, 12294 (1994).
3. Kania P., Stříteská L., Šimečková M., Urban Š.: J. Mol. Str. 795, 209 (2006).
4. Herzberg G.: The Spectra and Structure of Simple Free Radicals. Dover Publications, Inc., New York 1971.
5. Zelinger Z., Dréan P., Walter A., Moreno J. R. A., Bogey M., Pernice H., Ahsen S., Willner H., Breidung J., Thiel W., Berger H.: J. Chem. Phys. 118, 1214 (2003).
6. Pickett H. M.: J. Mol. Spectrosc. 148, 371 (1991).